

**Kristallchemische Untersuchungen zur Einlagerung der Gastspecies  
 $[\text{Na}_4\text{N}_3]^{3+}$  in Sodalith und Cancrinit und  $[\text{X}_3(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$  (X = Na, Li, K, Rb) in  
Sodalith: Synthese, Struktur und thermisches Verhalten**

Von dem Fachbereich Geowissenschaften und Geographie

der Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften  
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation  
von

Dipl.-Min. Jens Homeyer

geboren am 23.09.1970, in Hannover

2001

Referent: Prof. Dr. J.-Ch. Buhl

Korreferent: Prof. Dr. S. H. Rahman

Tag der Promotion: 31.05.2001

Datum der Veröffentlichung: August 2001

## 1. Abstract

The present work deals with three different projects in zeolite chemistry:

- 1.) -synthesis and structure of cation exchanged hydrosodalite
- 2.) -the possibility of enclathration of azide anions in the structure of sodalite and cancrinite
- 3.) -the thermal behaviour of chloride-, hydro- and azide-sodalite at higher temperatures

The first project describes the preparation of polycrystalline sodalite in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  in Bergmann-Tölg steel autoclaves under mild hydrothermal conditions. The X-ray and infrared spectroscopic characterization of this specimen shows superficial carbonate besides the sodalite phase compound  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6[\text{H}_3\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})_{2-x}$  ( $x < 2$ ). By starting a treatment with distilled water the enclathration of water molecules can be observed after the removal of the carbonate anions. Due to this treatment an expansion of the structure occurs and corresponds with the lattice parameters of the basic hydroxosodalite  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6[\text{H}_3\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})_2$  described by Felsche und Luger. The lattice parameters of the framework structure indicate a contraction of the sodalite structure during progressive treatment as well. The framework vibrations shift to lower wavenumbers. A non continuous increase of the absorption band at  $570\text{ cm}^{-1}$  and  $870\text{ cm}^{-1}$  assigned to the water molecules in the infrared spectra can be observed in the course of treatment in Bergmann-Tölg autoclaves. Because of the enclathration of water molecules and the exchange of the sodium cations the  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$  hydrosodalite results with  $a = 885.46(4)\text{ pm}$ .

Exchange experiments with cations like  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{Rb}^+$  at  $471\text{ K}$  and varying experimental time between  $24\text{ h}$  and  $72\text{ h}$  in the system of the hydrosodalite with a one and more molar nitrate solution show a modification of the lattice parameters dependent on the cation radii and increasing time and molarity of the nitrate solution. Lattice parameters and structure refinement done by the Rietveld method on high dissolved powder data demonstrates the highest exchange in the system of the sodium exchanged hydrosodalite.

The hydrothermal synthesis of sodalite and cancrinite succeeded in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{N}_3$  as small crystals as well as polycrystalline material under high pressure and mild hydrothermal conditions in Bergmann-Tölg autoclaves in the second project. The latter indicates the coexistence of the aluminosilicate phases sodalite, cancrinite and zeolite in dependence on weight, molarity, time and temperature of syntheses. X-ray and infrared

## 1. Abstract

---

spectroscopic investigations show the enclathration of the azide anion  $\text{N}_3^-$  in the sodalite cage as well as in the  $\epsilon$ -cage of the cancrinite structure with a loss of the linear building. Thermoanalytical measurements for the determination of the water and nitrogen content and the comparison of the data with the calculated lattice parameters do not show any correlation.

Further ion exchange experiments with ammonium at the polycrystalline azide sodalite carried out at 390 K for 48h in Bergmann-Tölg autoclaves with a basic ammonium/ammonia solution and a structure refinement show a forty-one percent exchange afterwards.

Finally, infrared high temperature measurements were carried out on  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  chloride sodalite,  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$  hydrosodalite,  $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  azide sodalite and the ammonium exchanged homoeotype. The results of these measurements in sodium chloride and potassium bromide from room temperature up to 923 K indicate a frequency shift of the hard modes dependent on the behaviour of expansion and the matrix material. Investigations of the symmetric vibration modes in anhydrous systems like  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  chloride sodalite demonstrate a cation exchange  $\text{Na}^+ \Rightarrow \text{K}^+$  in potassium bromide as observed by the frequency shift of the hard modes as well as by the integral intensity of the  $\nu_3$  stretching mode. During the cooling down run a splitting of the symmetric stretching modes can be observed while increasing the heating rate during measurements in KBr. Up to 773 K the aluminosilicate structure possesses a chemical gradient induced by the cation exchange but can be regarded as structural homogenous. Under 663 K a structural inhomogeneity is adjusted and two phases are observable. The non normal thermal splitting of the stretching modes of the sodalite structure can be explained by the Landau-Ginzburg model describing a phase transition of second order.

In hydrous systems like the hydrosodalite and the azide sodalite the temperature dependent character of the frequency shift of  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  and  $\nu_3$  is superimposed by the dehydration as well as by the reduction of the nitrogen and by the formation of cyanide anions in the sodalite cages (thermal induced chemical reaction of the nitrogen with the carbon of the enclathrated carbonate anions) respectively.

In contrast to the hard-mode infrared spectroscopic investigations X-ray high temperature measurements of  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  sodalite,  $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  sodalite and  $(\text{NH}_4)_{3,21}\text{Na}_{4,19}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  sodalite up to 973 K show a deviation of the lattice parameters. A non linear expansion of the chloride sodalite structure and an expansion of

## 1. Abstract

---

the framework occurs in the beginning which turns into a contraction of the azide sodalite later on.

Keywords:

Sodalith, Kationenaustausch, Natriumazid

sodalite, cation exchange, sodiumazide

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Zusammenfassung</b>	<b>1</b>
<b>2. Einleitung</b>	<b>4</b>
<b>3. Experimentelle Arbeitsmethoden</b>	<b>10</b>
<b>3.1. Synthesemethoden</b>	
3.1.1. Bergmann-Tölg Autoklaven	10
3.1.2. Hochdruckhydrothermalanlage	10
<b>3.2. Röntgenographische Methoden</b>	
3.2.1. Guinier-Methode	11
3.2.2. Pulverdiffraktometrie	11
<b>3.3. Methoden zur Sturkturbestimmung und Strukturverfeinerung</b>	<b>12</b>
3.3.1. Einkristall-Methoden	12
3.3.2. Rietveld-Methode	12
<b>3.4. Spektroskopische Methoden</b>	<b>13</b>
3.4.1. Infrarotspektroskopie	13
3.4.2. NMR-Spektroskopie	14
<b>3.5. Thermoanalytische Methoden</b>	<b>14</b>
3.5.1. Karl-Fischer Titration	14
3.5.2. Thermogravimetrie	15
3.5.3. CHNS-O-Analyse	15
3.5.4. ICP-AES	16
<b>3.6. Bildgebende Methoden</b>	<b>17</b>
3.6.1. Rasterelektronenmikroskopie	17
<b>4. Ergebnisse im System <math>\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>18</b>
<b>4.1. Synthese und Charakterisierung des Hydrosodalith <math>\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8</math></b>	<b>18</b>
<b>4.2. Kationenaustauschversuche an Hydrosodalith <math>\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8</math></b>	<b>24</b>
4.2.1. Der Lithium getauschte Hydrosodalith	25
4.2.2. Der Kalium getauschte Hydrosodalith	30
4.2.3. Der Rubidium getauschte Hydrosodalith	36
<b>4.3. Diskussion</b>	<b>40</b>
<b>5. Ergebnisse im System <math>\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{NaN}_3-\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>45</b>
<b>5.1. Einkristallsynthese und Charakterisierung von <math>\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_2</math> Sodalith</b>	<b>45</b>
<b>5.2. Einkristallsynthese und Charakterisierung von <math>\text{Na}_{7,6}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,6}(\text{H}_2\text{O})_2</math> Cancrinit</b>	<b>49</b>
<b>5.3. Synthesen unter milden hydrothermalen Bedingungen und Charakterisierung der Verbindungen</b>	<b>54</b>
5.3.1. Synthesen	54
5.3.2. Röntgenpulverdiffraktometrie	55

5.3.3. Infrarotspektroskopie	61
5.3.4. NMR-Spektroskopie	72
5.3.5. Karl-Fischer Titration und CHNS-O-Analyse	75
5.3.6. Thermogravimetrie	77
5.3.7. Strukturverfeinerung von $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$ Sodalith	80
<b>5.4. Ionenaustauschversuch mit Ammonium <math>\text{NH}_4^+</math> und Charakterisierung</b>	<b>83</b>
<b>5.5. Diskussion</b>	<b>88</b>
<b>6. Hochtemperaturmessungen</b>	<b>92</b>
<b>6.1. Ergebnisse im System <math>\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-NaCl}</math></b>	<b>92</b>
6.1.1. Röntgenpulverdiffraktometrie an $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$ Sodalith	92
6.1.2. Infrarotspektroskopie an $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$ Sodalith in NaCl Matrix	94
6.1.3. Infrarotspektroskopie an $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$ Sodalith in KBr Matrix	99
6.1.4. Infrarotspektroskopie an $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$ Sodalith in KBr Matrix mit erhöhter Aufheizrate	102
<b>6.2. Ergebnisse im System <math>\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}</math></b>	<b>105</b>
6.2.1. Infrarotspektroskopie an $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ Sodalith in NaCl Matrix	105
6.2.2. Infrarotspektroskopie an $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ Sodalith in KBr Matrix	106
<b>6.3. Ergebnisse im System <math>\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-NaN}_3</math></b>	<b>114</b>
6.3.1. Röntgenpulverdiffraktometrie an $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$ Sodalith	114
6.3.2. Infrarotspektroskopie an $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$ Sodalith in KBr Matrix	116
6.3.3. Röntgenpulverdiffraktometrie an $(\text{NH}_4)_{3,21}\text{Na}_{4,19}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$ Sodalith	122
6.3.4. Infrarotspektroskopie an $(\text{NH}_4)_{3,21}\text{Na}_{4,19}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$ Sodalith in KBr Matrix	124
<b>6.4. Diskussion</b>	<b>129</b>

## Anhang A Literaturverzeichnis

## Anhang B Abbildungsverzeichnis

## Anhang C Tabellenverzeichnis

## Anhang D $F_o\text{-}F_c$ -Tabelle

Danksagung

Lebenslauf

## Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
A.E.	Absorptionseinheiten
DTA	Differential Thermoanalyse
DTG	Differential Thermogravimetrie
$F_c$	$F_{\text{calculated}}$
$F_o$	$F_{\text{observed}}$
FTIR	Fourier Transform Infrarot-Spektrometer
Gew. %	Gewichtsprozent
ICDD	International Centre for Diffraction Data
ICP-AES	„inductively coupled plasma“ Atomemissionsspektrometrie
MAS NMR	„magic angle spinning“ Nuclear Magnetic Resonanz
Tab.	Tabelle
TG	Thermogravimetrie
$T_H$	Homogenisierungstemperatur



## 1. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit umfaßt Experimente zu drei wichtigen Problemkreisen der Kristallchemie der Zeolithe:

- 1.) -der Synthese und Struktur kationengetauschter Hydrosodalithe
- 2.) -den Einlagerungsmöglichkeiten von Azid Anionen in Sodalith und Cancrinit
- 3.) -den Verhalten von Chlorid-, Hydro- und Azid-Sodalithen bei erhöhter Temperatur.

Zum ersten Komplex wurde im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  polykristalliner Sodalith in Bergmann-Tölg Stahlautoklaven unter milden hydrothermalen Bedingungen hergestellt. Die röntgenographische und infrarotspektroskopische Charakterisierung dieser Verbindung zeigt neben der Sodalithphase mit der Zusammensetzung  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6[\text{H}_3\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})_{2-x}$  ( $x < 2$ ) oberflächlich anhaftendes Carbonat. Mit einsetzender Behandlung mit destilliertem Wasser kann nach Entfernung der Carbonat Anionen die Einlagerung von Wassermolekülen beobachtet werden, die mit einer Expansion der Struktur verbunden ist und mit dem von Felsche und Luger beschriebenen Gitterparameter des basischen Hydroxosodalith  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6[\text{H}_3\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})_2$  übereinstimmt. Die Gitterparameter als auch die Gerüstschwingungen in den Infrarotspektren der auftretenden Phasen zeigen bei fortschreitender Behandlung eine sich anschließende Kontraktion der Sodalithstruktur sowie eine Frequenzverschiebung der Bandenpositionen zu kleineren Wellenzahlen. Aus den Infrarotspektren ist eine diskontinuierliche Zunahme der Absorptionsbanden der Wassermoleküle mit der Ausbildung zweier Moden um  $570\text{ cm}^{-1}$  und  $870\text{ cm}^{-1}$  im Verlauf der Behandlungen in Bergmann-Tölg Autoklaven zu erkennen. Durch die Einlagerung von Wasser und dem Austausch der Natriumkationen entsteht der  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$  Hydrosodalith mit  $a = 885,46(4)\text{ pm}$ .

Austauschversuche mit den Kationen der Elemente Lithium, Kalium und Rubidium bei 471 K und variierenden Austauschzeiten von 24 h bis 72 h im System des Hydrosodalith mit einer ein molaren und mehr molaren Nitrat Lösungen weisen in Abhängigkeit zum Kationenradius mit zunehmender Zeit und Molarität der Nitrat Lösungen eine Änderung der Gitterparameter auf. Gitterparameter und Strukturverfeinerungen nach der Rietveld-Methode an hochaufgelösten Pulverdaten dokumentieren im System des Kalium getauschten Hydrosodalith den größten Austausch.

Zum zweiten Problemkreis gelang im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{N}_3$  die Umsetzung von Sodalith und Cancrinit in einkristalliner und polykristalliner Form unter Hochdruckbedingungen und milden hydrothermalen Bedingungen in Bergmann-Tölg Autoklaven, die im Gegensatz zu einkristallinen Umsetzungen die Koexistenz der alumosilikatischen Phasen Sodalith, Cancrinit und Zeolith in Abhängigkeit zu Einwaage, Molarität, Syntheszeit und -temperatur aufweisen. Die infrarotspektroskopische und röntgenographische Beschreibung der Struktur zeigt die Einlagerung des Azid Anions  $\text{N}_3^-$  in den Sodalith- als auch in den  $\epsilon$ -Käfig der Cancrinitstruktur mit einem Verlust des linearen Aufbaus des Gastmoleküls. Thermoanalytische Untersuchungen zur Bestimmung des Wasser- und Stickstoffgehaltes und deren Vergleich mit errechneten Gitterparametern lassen eine Beziehung nicht erkennen.

Fortführende Ionenaustauschversuche mit Ammonium an polykristallinem Azid Sodalith bei 390 K für 48 h in Bergmann-Tölg Autoklaven mit einer basischen Ammonium/Ammoniak-Lösung und eine anschließende Strukturverfeinerung zeigen einen einundvierzig prozentigen Austausch an.

Schließlich erfolgten zum dritten experimentellen Schwerpunkt der Arbeit infrarotspektroskopische Hochtemperaturmessungen an  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Chlorid Sodalith,  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$  Hydrosodalith,  $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Azid Sodalith und dem Ammonium getauschten Homöotypen. Die Meßergebnisse in Natriumchlorid und Kaliumbromid Matrix von Raumtemperatur bis 923 K zeigen Frequenzverschiebung der „Hard-Moden“ in Abhängigkeit des Expansionsverhaltens und des Matrixmaterials. Untersuchungen der symmetrischen Streckschwingungen in wasserfreien Systemen wie dem des  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Chlorid Sodalith verdeutlichen einen Kationenaustausch  $\text{Na}^+ \Rightarrow \text{K}^+$  in Kaliumbromid an Hand des „Hard-Mode“ Shiftes und der integralen Intensität der  $\nu_3$  Gerüstschwingung. Bei Erhöhung der Aufheizrate kann bei Messungen in KBr eine eindeutige Aufspaltung im Spektralbereich der symmetrischen Gerüstschwingungen bei Temperaturerniedrigung ab 663 K erkannt werden. Oberhalb von 773 K besitzt die alumosilikatische Struktur einen durch den Austausch entstandenen chemischen Gradienten, ist aber strukturell homogen. Werden 663 K unterschritten, stellt sich eine strukturelle Inhomogenität ein und es liegen zwei Phasen vor. Die anormale thermische Aufspaltung der symmetrischen Gerüstschwingungen kann in Anlehnung an das Landau-Ginzburg Modells zur Beschreibung eines Phasenüberganges zweiter Ordnung interpretiert werden.

In wasserhaltigen Systemen wie dem des Hydrosodalith und des Azid Sodalith wird die temperaturabhängige Frequenzverschiebung von  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  der Gerüststruktur durch die Dehydratisierung sowie durch eine Denitrifizierung beziehungsweise die Entstehung von Cyanid Anionen in den Sodalith-Käfigen (Reaktion des Stickstoffes mit Kohlenstoff eingelagerter Carbonat Anionen) überlagert.

Röntgenographische Hochtemperaturuntersuchungen bis 973 K zur Bestimmung der Gitterparameter von  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith,  $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith und dem  $(\text{NH}_4)_{3,21}\text{Na}_{4,19}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith zeigen ein von den Beobachtungen der „Hard-Mode-Infrarotspektroskopie“ in Abhängigkeit der verwendeten Matrix abweichendes Verhalten mit einer nicht linearen Expansion der Struktur beim Chlorid Sodalith und einer in eine Expansion des Gerüsts übergehende Kontraktion bei den Azid Sodalithen.

## 2. Einleitung

Kristalline Festkörper zeichnen sich ungeachtet der Realstruktur durch eine dreidimensional periodische Anordnung der Bausteine aus. Dieser mit der Morphologie der Kristalle korrespondierende Aufbau unterliegt den Grundsätzen der Symmetrie und ist durch eine Fernordnung der strukturbildenden Atome, Ionen oder Moleküle gekennzeichnet. Strukturelle Eigenschaften wie die Ausbildung von Hohlräumen in Form von Kanälen und Käfigen befähigen kristalline Festkörper zum Beispiel zu Absorption und Desorption sowie zur irreversiblen Einlagerung von Gastmolekülen. Diese für die technische Anwendung interessanten Eigenschaften sind bei Vertretern der Zeolithgruppe anzutreffen, deren überwiegender Anteil zu den Alumosilikaten gehört.

Die kleinsten Baueinheiten ihrer alumosilikatischen Strukturen stellen  $\text{SiO}_4^{4-}$ - und  $\text{AlO}_4^{5-}$ -Tetraeder dar. Durch eine dreidimensionale Verknüpfung der Tetraederbaueinheiten mit  $\text{Si}^{4+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  als Zentralkationen über gemeinsame Sauerstoffatome (Abb. 2.1. a) entstehen die Gerüstsilikate. Die Gerüstsilikate Sodalith und Cancrinit, die Gegenstand der nachfolgend beschriebenen experimentellen Arbeiten sind und in der Natur in alkalibetonen,  $\text{SiO}_2$  armen Vulkaniten und vulkanischen Auswürflingen vorkommen [1], werden in der Klassifikation der Minerale (Mineralogische Tabelle nach Strunz [2]) den Feldspatvertretern (Feldspatoide) zugeordnet. Ihre Strukturen weisen eine von den Zeolithen her bekannte Käfigart (Sodalith) beziehungsweise ein Käfig- und Kanalsystem (Cancrinit) auf, in die eine Einlagerung strukturdirektierender Gastmoleküle möglich ist [3]. Wegen dieser strukturellen Beziehung zu den Zeolithen werden die Feldspatvertreter oftmals auch den Zeolithen zugeordnet. Systematische Untersuchungen zur Synthese von Sodalith und Cancrinit werden seit langem von vielen Autoren zum Beispiel von Barrer und Cole [3, 4] und in neuerer Zeit unter anderem von Buhl [5 - 14] in Bezug auf Synthesen, Strukturberechnungen und der chemischen Reaktion der eingelagerten Gastmoleküle beschrieben.

Das Mineral Sodalith kann mit Hilfe der allgemeinen Formel  $\text{M}_{6+x}[\text{TO}_2]_{12}\text{Y}_x\text{nH}_2\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq n \leq 8$ ) hinsichtlich seiner großen chemischen Variationsbreite beschrieben werden (M monovalentes Kation; T tetraedrisch koordiniertes Gerüstkation; Y monovalentes Anion) [14]. Die Kristallstruktur des von Thomson 1811 [15] erstmals beschriebenen Sodaliths wurde von Pauling 1930 gelöst [16] und von Löns und Schulz 1967 verfeinert [17]. Zur Strukturbeschreibung hat sich die Benutzung der von Meier [18] eingeführten sekundären Zeolithbaueinheiten, hier des  $[\text{AlSiO}_4]_3$ -Ringes bewährt. Werden parallel der [111]-Richtung

Schichten aus solchen nicht unmittelbar verbundenen  $[\text{AlSiO}_4]_3$ -Ringen (Abb. 2.1. b.) entsprechend der Stapelsequenz ABCA'B'C' der kubisch dichtesten Kugelpackung gestapelt, entsteht die Sodalithstruktur. Kennzeichnend ist der Sodalith- oder  $\beta$ -Käfig in Form eines kubooktaederischen Polyeders (Abb. 2.2. a, b), dessen Ecken nach der Löwensteinregel [19] alternierend mit den Tetraederkationen  $\text{Si}^{4+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  besetzt sind. Weitere Substitutionsmöglichkeiten dieser Position ergeben sich in Syntheseprodukten unter anderem durch  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$  oder  $\text{P}^{5+}$ . Die Kationenplätze M werden im Mineral weitgehend durch  $\text{Na}^+$  belegt. Als Anionen Y treten eine Vielzahl von ersetzbaren Ionen auf, von denen sich die einzelnen in der Natur vorkommenden Vertreter der Sodalith Gruppe ableiten: Sodalith mit  $\text{Cl}^-$ , Lasurit mit  $\text{S}_3^{2-}$ , Nosean mit  $\text{SO}_4^{2-}$  und Hauyn mit  $\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$  [1]. Die synthetischen Vertreter können in Bezug auf die Kationen- M als auch auf die Anionenplätze Y eine weite Variation in ihrer Zusammensetzung erfahren. Für die Kationenplätze ergeben sich unter anderem  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  oder  $\text{Ag}^{2+}$  [20-23], für die Y-Plätze  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$  und weitere [4, 24-28].

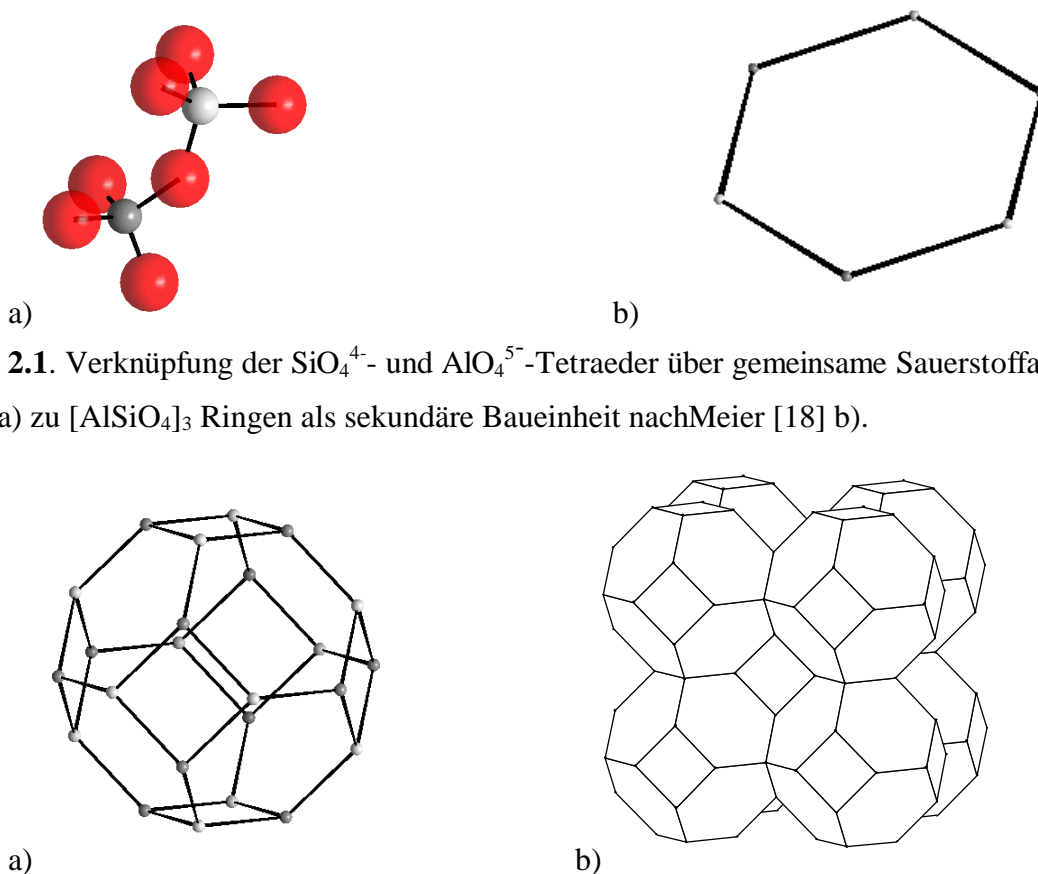
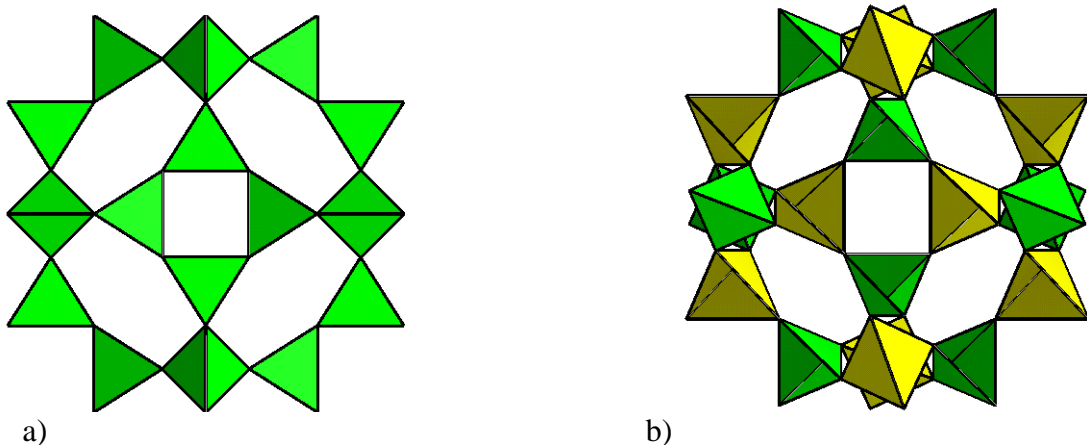


Abb. 2.2. Der Sodalith- oder  $\beta$ -Käfig a) und die durch die raumausfüllende Packung entstehende Sodalithstruktur b).

Die in die Hohlräume der Sodalithstruktur eingelagerten Anionen sind tetraedisch von Kationen koordiniert. Sechs der insgesamt acht möglichen Kationen je Elementarzelle dienen dem Ladungsausgleich der überschüssigen, negativen Ladungen innerhalb des Gerüsts beim Einbau der  $T^{4+}$ - und  $T^{3+}$ -Ionen. Die zwei weiteren Kationen dagegen kompensieren die Ladung der Anionen.

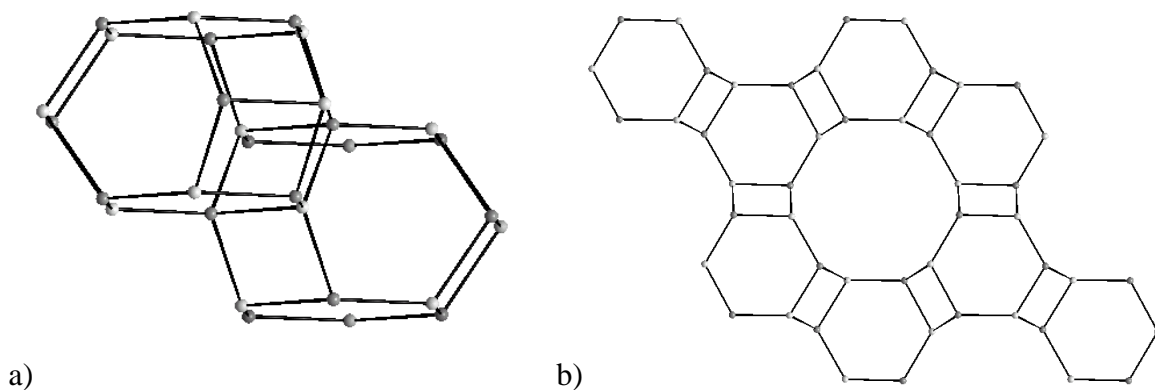
Die Eigenschaft des Sodaliths in Bezug auf zeolithisches oder clathralithisches Verhalten entsprechend der Einteilung der Zeolithe nach Liebau [29] ist von der Art der Gastionen und der spezifischen Wechselwirkung zwischen Gastkomponenten und Gerüst abhängig. Bei den Clathrasilen findet man den Einschluß von Gastspecies bei der Synthese mit dem Aufbau des Gerüsts um die Gastspecies herum, die ein Templat darstellen. Die eingebauten Komponenten sind aber anschließend aus sterischen Gründen nicht mehr in der Lage, die Struktur zu verlassen. Diese Eigenschaft zeichnet die meisten, bisher untersuchten Sodalithe aus. Den Zeolithen entsprechende Bewegungsmöglichkeiten der eingelagerten Moleküle in der Struktur finden sich nur in der Gruppe der Hydrosodalithe wieder [30, 31].

Die durch die Natriumkationen belegten M-Plätze der Struktur sind gegen andere Kationen austauschbar. Die Zugangsmöglichkeit von Ionen in die Struktur ist durch die Sechseringfenster, die größten Öffnungen im Sodalith Käfig (Abb. 2.2.) gegeben. Diese haben in Abhängigkeit der Si-O-Al-Winkel (T-O-T) von  $125^\circ$  bis  $162^\circ$  einen Durchmesser von 180 bis 240 pm [24, 32, 33]. Diese Variabilität erklärt die Anpassungsfähigkeit des  $\beta$ -Käfigs an die Größe der Gastkomponenten [34, 35]. Sie basiert auf einer kooperativen Drehung der  $SiO_4^{4-}$ - und  $AlO_4^{5-}$ -Tetraeder der Struktur um den Tiltwinkel  $\varphi$ . Dies ist verbunden mit einer Änderung der T-O-T Winkel und einer Volumenminderung, so daß ein partiell kollabierter (Raumgruppe  $P\bar{4}3n$  [36, 37]), oder ein maximal expandierter Zustand ( $Pm\bar{3}n$  [38]) unterschieden werden kann (Abb. 2.3.).



**Abb. 2.3.** Voll expandierter a) und partiell kollabierter Zustand der Sodalithstruktur b).

Der natürlich vorkommende Cancrinit kann mit einer idealen chemischen Zusammensetzung  $(\text{Na}_2\text{Ca})_4[\text{CO}_3/(\text{H}_2\text{O})_{0-3}/(\text{AlSiO}_4)]_6$  nach Rössler [39] beschrieben werden. Pauling [40] schlug 1930 eine Struktur in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  vor. Kozu und Takane [41, 42] charakterisierten erstmals die Struktur in der Raumgruppe  $P6_3$  und berichteten über ein eindimensionales Kanalsystem parallel der  $[001]$ -Richtung. Jarchow [43,44] gelang 1962 die endgültige Bestimmung der Cancrinitstruktur durch eine Transformation der kubischen Sodalithstruktur auf eine hexagonale Basis entsprechend der bereits von Kozu und Takane vorgeschlagenen Raumgruppe und beschrieb auch die Gemeinsamkeiten der Sodalith- und der Cancrinitstruktur [43, 44]. Ausgehend von einer hexagonal dichtesten Kugelpackung der Stapelfolge  $\text{ABA}^-\text{B}^-$  von nicht unmittelbar miteinander verknüpften  $[\text{AlSiO}_4]_3$  Ringen (Abb. 2.1. b) parallel der  $[001]$ -Richtung entsteht die durch den  $\epsilon$ -Käfig charakterisierte Cancrinitstruktur (Abb. 2.4.). Die zum Ladungsausgleich des alumosilikatischen Gerüsts notwendigen Kationen sitzen hierbei in den Käfigen als auch in den Kanälen, in denen ferner die Anionen vorzufinden sind [42, 43]. Eine Verknüpfung dieser Cancrinit-Käfige über die gemeinsamen Vierringfenster führt zur Struktur des Cancrinit mit dem von Kozu und Takane beschriebenen eindimensionalen Kanalsystem um die  $\epsilon$ -Schraubenachse.



**Abb. 2.4.** Darstellung der Verknüpfung der  $\epsilon$ -Käfige a) und Projektion der Cancrinitstruktur senkrecht (001) b).

Wie beim Sodalith finden sich in zeolithischen Strukturen auch Käfig- und Kanalsysteme des Minerals Cancrinit wieder. Durch eine Blockierung des Kanalsystems in Form von Stapelfehlern und durch die Gastmoleküle gehen aber die zeolithischen Eigenschaften natürlicher Cancrinite verloren [45, 46, 47].

Zeolithe selbst werden neben den Feldspäten und den Feldspatoiden zu den Gerüstsilikaten gezählt [1] und weisen meistens weitmaschigere Strukturen auf, in die hauptsächlich

Wassermoleküle eingelagert sind. So sind zum Beispiel bei den synthetischen, technisch wichtigen Verbindungen Zeolith A die Sodalith-Käfige über Doppelviererringe miteinander verbunden. Durch diese Verknüpfung entsteht ein weiterer Käfigtyp, der  $\alpha$ -Käfig. Bei den Zeolith Typen X und Y liegt eine Verknüpfung der Sodalith-Käfige über Doppelsechseringfenster vor, wobei die Verbindung über die Hälfte der vorhandenen Sechseringe der Käfige erfolgt. Zeolith X und Y unterscheiden sich nur in ihrem Si/Al-Verhältnis, welches wichtige Eigenschaften wie die Säure- und Temperaturstabilität der Zeolithstruktur bestimmt [48, 49].

Technische Anwendung finden Zeolithe als heterogene Katalysatoren in petrochemischen Prozessen [50-53]. In der Erdölraffination wurde das thermische Cracken durch das sogenannte FCC-Verfahren (fluid catalytic cracking) ersetzt. Als Katalysatoren, deren Verhalten sich mit den aziden Eigenschaften der Zeolithstruktur korrelieren läßt [54, 55], dienten zunächst amorphe Alumosilikate, die durch Faujasit-haltige Katalysatoren abgelöst wurden. Mit dem MTG-Prozeß (Methanol-to gasoline) erlangte der ZSM-5-Zeolith aufgrund seiner guten Formselektivität [56, 57, 58] und geringen Neigung zur Verkokung eine große Bedeutung. Die Eigenschaft als Molekularsiebe oder Ionenaustauscher werden bei der Gastrocknung und in Trennverfahren genutzt. So wurde ein großer Teil der in Waschmitteln enthaltenden umweltschädlichen Polyphosphate aus umweltrelevanten Gründen durch Zeolith A ersetzt. Weitere Anwendungsgebiete ergeben sich als Festkörpersäuren [59], zur Orientierung und Fixierung eingelagerter Moleküle, zur Organisation von Metall- und Halbleiterclustern [60, 61] sowie als Matrices für Farbstoffe [62].

Sodalithe und Cancrinite selbst finden in der Technik bisher kaum Verwendung [63, 10], sind aber aufgrund ihrer aufgezeigten engen strukturellen und chemischen Verwandtschaft zu der Gruppe der Zeolithe und für zukünftige Nutzungen als nanoporöse Wirtsmatrizes von besonderem wissenschaftlichen Interesse. Sodalithe zeigen teilweise photochrome und kathochrome Eigenschaften [64, 65, 66], intrachemische Zersetzungs- und Redoxreaktionen innerhalb des Käfigs ohne Zerstörung der Gerüststruktur sind möglich [67, 68]. Ozin et al. [69] wiesen 1989 auf weitere mögliche Einsatzbereiche als Elektrodenmaterial, chemische Sensoren und Batterien hin.

Auf dem Weg der Synthese von Strukturen nach Maß beschrieben Wilson et al. [70] auch die Möglichkeit einer Darstellung von Alumophosphaten mit Sodalithstruktur, die sich durch einen Ersatz des Si durch P in ihrer Struktur auszeichnen. Nenoff et al. [71] dehnen



solche Untersuchungen auch auf die Substitution von Gerüstpositionen der Kationen durch Zink- und Arsenkationen aus.

Da Untersuchungen an Sodalithen und Cancriniten Modellcharakter für die technisch so wichtigen Zeolithe besitzen, verfolgt die vorliegende experimentelle Arbeit drei Hauptzielstellungen, die zum besseren Verständnis von Synthese und Struktureigenschaftbeziehungen der Zeolithe beitragen sollen.

1.) Synthese und Struktur kationengetauschter Hydrosodalithe:

Synthesen im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  werden unter milden hydrothermalen Bedingungen durchgeführt. Die durch eine systematische Behandlung mit destilliertem Wasser gewonnenen Phasen werden mit infrarotspektroskopischen und röntgenographischen Methoden charakterisiert. Wichtige Arbeiten hierzu wurden von Felsche und Luger [72 - 76] durchgeführt. Anschließende Austauschversuche mit den Kationen der Elemente Lithium, Kalium und Rubidium sollen thermoanalytisch und röntgenographisch mit der Rietveld-Methode quantifiziert werden.

2.) Einlagerungsmöglichkeiten von Azid Anionen in Sodalith und Cancrinit:

Im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{NaN}_3-\text{H}_2\text{O}$  soll die Einlagerung von Natriumazid in einkristalline und polykristalline Umsetzungsprodukte unter milden hydrothermalen Bedingungen sowie unter hohen Drücken und Temperaturen untersucht und die strukturellen Charakteristika der Gerüststrukturen und der eingelagerten Gastmoleküle beschrieben werden. Kationenaustauschversuche mit Ammonium werden an polykristallinen Verbindungen durchgeführt. Schließlich erfolgen Strukturverfeinerungen ausgewählter Produkte.

3.) Verhalten von Chlorid-, Hydro- und Azid-Sodalithen bei erhöhten Temperaturen:

Röntgenographische und infrarotspektroskopische Hochtemperaturmessungen an  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith und den in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen sollen die temperaturabhängigen Eigenschaften der Sodalithstruktur in unterschiedlichen Matrixmaterialien untersuchen. Ausgehend vom einfachen System des  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith werden ausgewählte Produkte der Hydro- und Azid-Sodalithe in die Untersuchungen einbezogen. Die Arbeiten dienen nicht nur zur Klärung des temperaturabhängigen Dehydratisierungs- und des Denitrifizierungs-verhaltens, sondern werden im Sinne einer neuen Synthesemöglichkeit ionengetauschter Produkte diskutiert.

---

Von den in diesen drei Untersuchungsblöcken gewonnenen Erkenntnissen werden neue Impulse zu Grundlagen- und Anwendungen der Sodalithe und Cancrinite erwartet.

### 3. Experimentelle Arbeitsmethoden

#### 3.1. Synthesemethoden

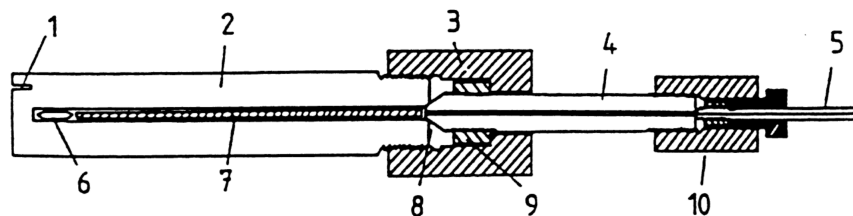
In der vorliegenden Arbeit werden Sodalithe und Cancrinite unter hydrothermalen Bedingungen synthetisiert, unter milden milden Bedingungen in polykristalliner Form, sowie bei erhöhten Drücken und Temperaturen in Form von Einkristallen.

##### 3.1.1. Bergmann-Tölg Autoklaven

Die Darstellung des polykristallinen Materials gelang in Bergmann-Tölg Stahlautoklaven. Ein 50 ml fassender Tefloneinsatz dient als Synthesegefäß. Eine Kappe mit Tellerfedern verschließt diesen Einsatz, in dem sich während der Umsetzung der Edukte ein autogener Druck aufbaut. Die Bergmann-Tölg Autoklaven werden vertikal in einem Blockofen positioniert. Dies führt neben der Bauweise dieses Blockofens zu einem Temperaturgradienten, der eine Thermokonvektion und damit eine homogene Durchmischung der Synthesee Edukte in den Reaktionseinsätzen bewirkt.

##### 3.1.2. Hochdruckhydrothermalanlage

Die im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Einkristallsynthesen des  $\text{Na}_{7,6}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,6}(\text{H}_2\text{O})_2$  Cancrinit und  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_2$  Sodalith wurden unter hydrothermalen Bedingungen bis Drücken von 0,3 GPa durchgeführt. Dazu diente eine Hydrothermalanlage mit horizontal angeordneten "cold-seal-pressure"-Autoklaven (Abb. 3.1.), die in elektrischen Röhrenöfen beheizt wurden.



**Abb. 3.1.** „cold-seal“-Autoklav 1. Bohrung für das Thermoelement, 2. Autoklav, 3. Verschlußmutter, 4. Verschlußstück, 5. Hochdruckleitung, 6. Probe, 7. Edelstahlfüllstücke, 8. Konusdichtung, 9. Koller, 10. Verschlußstück, Verbindung zur Hochdruckleitung.

Die Verschlussstelle des Autoklaven befindet sich während des Versuchs außerhalb des Röhrenofens. Die Druckkontrolle der Autoklaven erfolgt über Dehnungsmeßstreifen, bei denen der elektrische Widerstand eines Drahtes in Abhängigkeit zu seiner Länge gemessen wird. Die Festlegung der Temperatur wird über ein Ni-Cr-Ni-Thermoelement, das in eine in den Autoklaven nahe der Probenkapsel eingelassene Bohrung eingeführt wird, erreicht.

### 3.1. Röntgenographische Methoden

#### 3.2.1. Guinier-Methode

Die Guinier-Methode diente zur Ermittlung der Gitterparameter ausgewählter Syntheseprodukte. Für diese Arbeit wurde eine Guinier-Kamera mit  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung verwendet (Eigenbau, Institut für Mineralogie). Als interner Standard wurde  $\alpha$ -Quarz ( $a = 491,3 \text{ pm}$ ;  $c = 540,4 \text{ pm}$ ) eingesetzt. Das Vermessen der Guinier-Filme erfolgte an einem Guinier-Viewer (Nonius, Typ 886). Durch die Korrektur der gemessenen Beugungswinkel unter Zuhilfenahme der Auswertesoftware KRISTALL [77] wurden die Filmschrumpfung korrigiert und die Gitterparameter verfeinert.

#### 3.2.2. Pulverdiffraktometrie

Für die röntgenographische Phasenbeschreibung und Bestimmung der Gitterparameter aller polykristallinen Syntheseprodukte stand weiterhin ein Pulverdiffraktometer mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung der Firma Philips, Typ PW 1800, mit Reflexionsgeometrie zur Verfügung. Die Diffraktogramme wurden im Winkelbereich von  $5^\circ$  bis  $85^\circ 2\theta$  und einer Schrittweite von  $0,03^\circ 2\theta$  angefertigt und mittels der Software Win XPow der Firma STOE ausgewertet.

Für nachfolgende Strukturverfeinerungen an hochaufgelösten Pulverdaten mit der Rietveld-Methode stand ein STOE STADI P Pulverdiffraktometer mit Debye-Scherrer Geometrie und Molybdän als Targetmaterial der Röntgenröhre zur Verfügung. Ein vorgeschalteter (111)-Germanium-Monochromator diente zur Erzeugung der streng monochromatischen  $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung. Die Erfassung der gebeugten Strahlung wurde mit einem linearen positionssensitiven Detektor bei einer Meßbreite von  $5,1^\circ$ , einer Schrittweite von  $0,04^\circ/\text{Schritt}$  und einer Kanalbreite von  $0,02^\circ$  vorgenommen.

Für die temperaturabhängigen Messungen im Bereich zwischen 293 K und 973 K konnte eine Bühler Kamera in Bragg-Brentano Geometrie mit Platin-Heizband an dem STOE

STADI P Pulverdiffraktometer eingesetzt werden. Die Datensammlung erfolgte über einen Szintillationszählrohr und vorgeschalteten Graphit-Monochromator. Die Schrittweite lag bei diesen Messungen bei  $0,03^\circ/\text{Schritt}$ , die Temperaturgenauigkeit ließ sich mit  $\pm 1\text{ K}$  steuern.

### 3.3. Methoden zur Strukturbestimmung und Strukturverfeinerung

#### 3.3.1. Einkristallmethoden

In dieser Arbeit sind Einkristalle für Strukturrechnungen an einem IPDS Einkristalldiffraktometer vermessen und mit den Programmen SHELXS-86 und SHELXL-93 [78, 79] für Kristallstrukturlösung und -verfeinerung verarbeitet worden.

Durch eine Fouriertransformation wird die dreidimensional periodische Elektronendichtefunktion des Kristalls in Einzelwellen, den Strukturfaktoren  $F_o(hkl)$ , zerlegt. Das intensitätsgewichtete reziproke Gitter in Form des Beugungsbildes ist dabei als Fouriertransformierte des Kristalls zu sehen. Sind alle Strukturfaktoren  $F_o$  mit ihren Phasen bekannt, ist es möglich die Kristallstruktur über eine Fouriersynthese und die daraus resultierende Elektronendichte  $\rho_{xyz}$  für jeden Punkt  $xyz$  der Elementarzelle beziehungsweise der asymmetrischen Einheit zu berechnen. Ein genügend Strukturinformationen enthaltendes Modell bestimmt über Patterson oder Direkte Methoden theoretische Strukturfaktoren  $F_c$ , die mit gewissen Fehlern die gesuchte Phaseninformationen enthalten. Eine Übertragung der gemessenen und der berechneten Strukturfaktoren kann durch eine Fouriersynthese die Lösung der Struktur erbringen und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate abschließend die Kristallstruktur verfeinert werden.

#### 3.3.2. Rietveld-Methode

Zur Verfeinerung der polykristallin vorliegenden Verbindungen an hochaufgelösten Pulverdaten ist das Programm Rietan-94 [80] verwendet worden.

Dabei wird ein errechnetes Beugungsprofil mit der „Kleinste Fehlerquadrate Methode“ dem gemessenen Beugungsdiagramm angepaßt. Es werden die berechneten und beobachteten Intensitäten am  $i$ -ten Meßpunkt abgeglichen und somit auch alle Überlappungen von Reflexen mit einbezogen. Für die zuminimierende Größe  $S_y$  gilt

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2$$

$y_i$  beobachtete Intensität,  $y_{ci}$  berechnete Intensität,  $w_i = 1/y_i$  Wichtungsfaktor.

Bei der Strukturverfeinerung an Pulverdaten müssen zu den globalen Strukturparametern, Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren, Auslenkungsparameter sowie Gitterparameter, zusätzlich Profilparameter verfeinert werden. Für Röntgendaten lassen sich die Profildfunktionen vor allem durch Gauß- und Lorentz-Kurven beziehungsweise Pearson VII- und Pseudo Voigt-Funktionen als entsprechende Mischformen beschreiben. Die Pseudo-Voigt-Funktion stellt das gewichtete Mittel zwischen einer Lorentz- und Gaußfunktion dar und kann als deren Faltung angesehen werden [81]. Der Verlauf der wichtigen Halbwertsbreiten für die Reflexprofile kann mit dem empirischen Ausdruck von Cagliotti et al. [82] beschrieben werden. Weitere Parameter wie die Reflexasymmetrie aber auch der Nullpunktsfehler oder Probentransparenz, die die Reflexform beeinflussen, müssen bei der Strukturverfeinerung berücksichtigt werden.

Die Güte der Verfeinerung wird durch unterschiedliche Residual-Werte angegeben. Eng mit der zu minimierenden Summe der Fehlerquadrate hängt der gewichtete Profil-R-Wert zusammen. Zur weiteren Bedeutung der unterschiedlichen Residual-Werte sei auf die Literatur verwiesen [83, 84]. Die Überprüfung einer kristallchemisch sinnvollen Lösung der Rietveld Methode erfolgt über eine Betrachtung interatomarer Abstände und Bindungswinkel. Systematische Fehler der Verfeinerung können anhand der Differenzkurve aus dem gemessenen und berechneten Pulverdiagramm bestimmt werden.

### 3.4. Spektroskopische Methoden

#### 3.4.1. Infrarotspektroskopie

Zur Aufnahme der Infrarotspektren wurde ein Fourier Transform Infrarot-Spektrometer (FTIR) IFS 66 v/s der Firma Bruker, Analytische Meßtechnik GmbH, verwendet, dessen Funktionsprinzip auf einem Michelson-Interferometer basiert. Für die Messungen im mittleren Infrarot bei Raumtemperatur wurde die Kaliumbromid-Technik mit einer Probeneinwaage von 1 mg Probe und 200 mg KBr verwendet.

Mit einem speziell für die Vakuumkammer des IFS 66v/s konstruierten elektrischen Röhrenofen sind Heizexperimente im mittleren Infrarot in einem Temperaturbereich

zwischen 293 K und 893 K unter Anwendung der Kaliumbromid- und der Natriumchlorid-Methode mit 1 mg und 200 mg KBr beziehungsweise NaCl durchgeführt worden.

### 3.4.2. NMR-Spektroskopie

MAS NMR spektroskopische Untersuchungen wurden am geowissenschaftlichen NMR-Spektrometer am Institut für Mineralogie der Ruhr Universität Bochum an einem Bruker FT NMR-Spektrometer ASX 400 WB durchgeführt. Die NMR-Spektroskopie diente der Strukturaufklärung der lokalen Umgebung der Kerne  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ , und  $^{23}\text{Na}$  und stellt neben der röntgenographischen und infrarotspektroskopischen Beschreibung eines der wichtigsten Methoden zur Charakterisierung von Zeolithen und Sodalithen im Allgemeinen dar [85, 86]. Für die Messungen sind ein Bruker-Multikern-Probenkopf für Rotoren mit 7 mm Durchmesser und ein Bruker Hochgeschwindigkeits-MAS-Probenkopf für 4 mm Rotoren verwendet worden. Das Rotormaterial bestand aus Zirkondioxid. Die Meßbedingungen für die Kerne sind in Tabelle 3.1. zusammengefaßt.

**Tab. 3.1.** Meßbedingung der Kerne  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$  und  $^{23}\text{Na}$ .

	$^{29}\text{Si}$	$^{27}\text{Al}$	$^{23}\text{Na}$
Sendefrequenz [MHz]	79,49	104,27	105,85
Spektrenbreite [kHz]	20	100	50
Pulslänge [ $\mu\text{s}$ ]	2,0	0,6	0,6
Wiederholzeit [s]	30	0,1	0,1
Akkumulation (Scans)	200	10000	10000
MAS-Rotationsfrequenz [kHz]	4	12	12
Probenkopf	7 mm	4 mm	4 mm
Referenz	TMS	$\text{AlCl}_3$	NaCl

## 3.5. Thermoanalytische Methoden

### 3.5.1. Karl-Fischer Titration

20 mg der zu charakterisierenden Proben der polykristallinen Syntheseprodukte des Azid Cancrinit und des Azid Sodalith wurden in einem getrockneten Luftstrom mit Hilfe

eines Hochfrequenz-Generators, der mit einem Temperaturprogrammregler und einem Temperaturkontrollgerät gekoppelt ist, auf circa 1600 K aufgeheizt.

Die Karl-Fischer-Titration dient der Bestimmung des Wassergehaltes von Festkörpern. Sie basiert auf der quantitativen Reaktion von Wasser mit Jod nach  $\text{I}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HI} + \text{SO}_3$ . Der mit steigender Temperatur freiwerdende Wassergehalt wird durch den Luftstrom über einen Kupferoxid-haltigen Oxidationsofen in die Titrationszelle geleitet, an deren Anode Jod nach  $2\text{I}^- = \text{I}_2 + 2\text{e}^-$  bereitgestellt wird. Das Kupferoxid des Ofens oxidiert den Wasserstoff nach  $\text{H}_2 + \text{CuO} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}$ , der bei hohen Temperaturen durch die Zersetzung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff entsteht. Da nach  $\text{I}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HI} + \text{SO}_3$  ein Mol Jod mit einem Mol Wasser reagiert, kann der Gehalt an Wasser direkt aus der für die Elektrolyse benötigten Menge an Elektronen bestimmt werden.

### 3.5.2. Thermogravimetrie

Thermogravimetrische Untersuchungen an 20 mg der polykristallinen Proben im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{NaN}_3-\text{H}_2\text{O}$  wurden mit einer Netzsch STA 429 Thermowaage in einem Temperaturbereich von 293 K bis 873 K unter Stickstoff-Atmosphäre am Insitut für Bodenkunde der Universität Hannover sowie am Institut für Angewandte Chemie, Berlin Adlershof unter Helium-Atmosphäre jeweils mit einer Durchflußrate von 100 ml/min und einer Aufheizrate von 10 K/min an einer Netzsch STA 409 C von 293 K bis 1073 K durchgeführt. Die Thermogravimetrie (TG) ermöglicht die Erfassung der Masse oder der Massenänderung einer Probe als Funktion zur Temperatur oder der Zeit bei Verwendung eines kontrollierten Temperaturprogramms unter einer definierten Atmosphäre. Die erste zeitliche Ableitung des Meßsignals, die differenzierte Thermogravimetrie (DTG), ermöglicht eine bessere Interpretation der Ergebnisse [87].

### 3.5.3. CHNS-O-Analyzer

Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes der polykristallinen Proben im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{NaN}_3-\text{H}_2\text{O}$  erfolgte mit dem CHNS-O-Analyzer vario EL der Firma Elementar Analysengeräte GmbH am Institut für Pflanzenernährung der Universität Hannover.

Grundlage der quantitativen CHNS-O-Elementaranalyse ist der Hochtemperaturaufschluß nach Jean Dumas (1800-1884) organischer und einer Vielzahl anorganischer fester und flüssiger Proben. Das Gemisch der gasförmigen Reaktionsprodukte wird gereinigt, in seine



Komponenten getrennt und mit geeigneten Detektoren analysiert. 20 mg der Proben werden im praktischen Ablauf in ein Verbrennungsrohr aus Quarzglas eingeschleust und bei Temperaturen bis 1500 K aufgeschlossen. Durch direkte Sauerstoffinjektion und nachgestalteten Katalysatoren wird eine quantitative Verbrennung der Probe erzielt. Die gasförmigen Reaktionsprodukte werden nach Reduktion der Stickoxide zu Stickstoff im He-Trärgasstrom der dynamischen Trennung zugeführt. Stickstoff selber gelangt direkt zum Wärmeleitfähigkeitsdetektor während Wasserstoff, Schwefel und Kohlenstoff in oxidischer Form an spezifischen Adsorptionsfallen gebunden werden.

#### 3.5.4. ICP-AES

Die Charakterisierung des Austauschgrades der Kationen getauschten Syntheseprodukte im System des Hydrosodalith wurden mit einer ICP-AES ebenfalls am Institut für Pflanzenernährung der Universität Hannover durchgeführt. Zur Probenaufbereitung sind 20 mg der zu untersuchenden Verbindung in 1 ml  $\text{HNO}_3$  aufgelöst und mit 9 ml destilliertem Wasser verdünnt worden.

Die Atomemissions-Spektralanalyse ermöglicht eine qualitative als auch eine quantitative Aussage über die Art und den Gehalt von Atomen in einer Lösung über emittierte elektromagnetische Strahlung. Grundprinzip der ICP-AES (ICP, inductively coupled plasma) ist die Atomisierung und Ionisierung, die Überführung der Elektronen in einen angeregten Zustand und der Rückführung in den Ausgangszustand unter Emission von Lichtquanten, einer Probenlösung in einem Plasma unter Berücksichtigung des Kirchhoffschen und Planckschen Gesetzes. Im Zentrum des Plasmas können Temperaturen von 8000 K bis 10000 K erreicht werden. Die zerstäubte Probenlösung wird mit Hilfe eines Trärgases über ein Quarzbrennersystem optimal in das Zentrum des Plasmas eingebracht. Die lange Verweilzeit der Probentröpfchen im Plasma und die hohen Temperaturen bewirken eine Verdampfung, eine Atomisierung und Ionisierung sowie eine Anregung der in der Probenlösung vorliegenden Elemente. Die aufgenommene Energie wird in Form von Lichtphotonen abgegeben, die Intensität der abgegebenen Strahlung ist über einen weiten Bereich proportional zur Konzentration des jeweiligen Elementes in der Probenlösung.

Die emittierte Lichtstrahlung wird über ein System von Glasfasern (oder Linsen und Spiegeln) an die optischen Systeme weitergeleitet und dort spektral zerlegt. Über die Einordnung in eine Kalibriergerade kann die Elementkonzentration in der Probe bestimmt werden.

### **3.6. Bildgebende Methoden**

#### **3.6.1. Rasterelektronenmikroskopie**

Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops der Firma Hitachi, Typ S-530, wurden die Einkristallproben elektronenmikroskopisch charakterisiert. Die Methode ist durch eine zeilenweise Abrasterung der Gold besputterten Probenoberfläche eines fokussierten Elektronenstrahl charakterisiert. Wechselwirkungen zwischen Materie und Elektronenstrahl erzeugen Sekundärelektronen, die zur Bilderzeugung benutzt werden. Im Gegensatz zur Lichtmikroskopie, bei der die Wellenlänge  $\lambda$  des Lichts der begrenzende Faktor der Auflösung ist, stellt bei der Rasterelektronenmikroskopie der Strahlendurchmesser des Elektronenstrahls den begrenzenden Faktor dar. Charakteristisch für die Rasterelektronenmikroskopie ist die große Schärfentiefe, die neben dem hohen Auflösungsvermögen einen hohen Informationsgehalt liefert.

## 4. Ergebnisse im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$

### 4.1. Synthese und Charakterisierung des Hydrosodalith $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$

Zur Herstellung und strukturellen Charakterisierung von Hydrosodalith existieren bereits wichtige Arbeiten [72 - 76]. Die Darstellung eines weißen, polykristallinen Produktes im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  gelang auf dieser Grundlage unter milden hydrothermalen Bedingungen in 50 ml fassenden Teflon beschichteten Bergmann-Tölg Stahlautoklaven mit 1 g Kaolin und 20 ml einer zu den Literaturangaben aber variierten, 4-molaren Natriumhydroxid Lösung bei 471 K und einer Synthesezeit von 48 h [72].

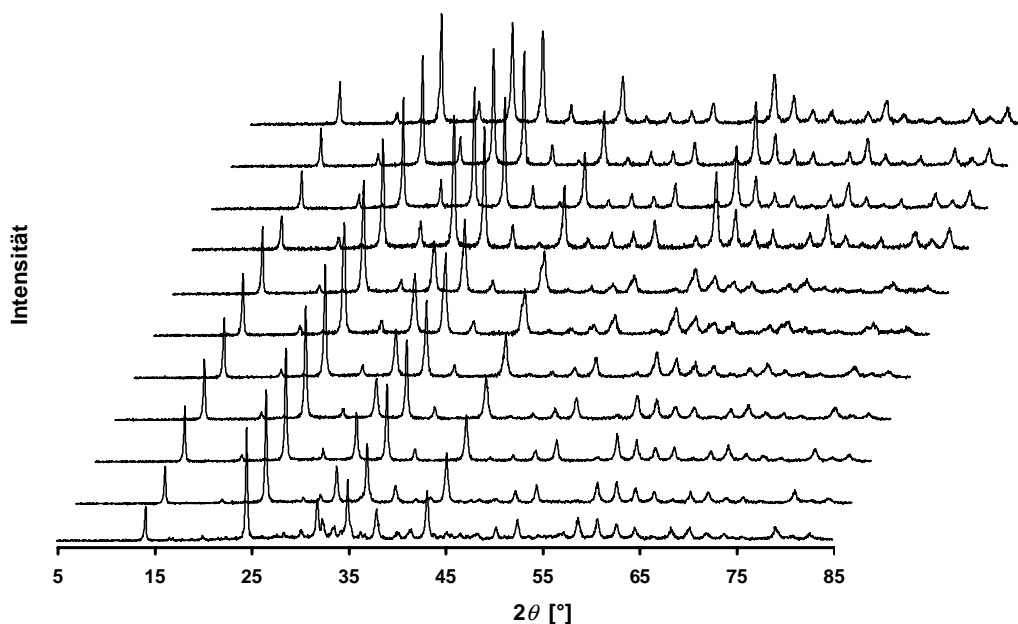
Das Produkt der hydrothermalen Umsetzung wurde nach einer röntgenographischen und infrarotspektroskopischen Beschreibung in mehreren Durchgängen mit 20 ml destilliertem Wasser bei 353 K für je 24 h in Bergmann-Tölg Stahlautoklaven bis zum Erhalt eines neutralen pH-Wertes der Waschlösung behandelt. Die so erhaltenen Phasen sind für eine anschließende qualitative und quantitative Beschreibung mit röntgenographischen und infrarotspektroskopischen Methoden im Trockenschrank bei 353 K für 24 h aufbereitet und nach erfolgter Charakterisierung erneut der Behandlung in Bergmann-Tölg Autoklaven überführt worden.

Abbildung 4.1. zeigt Pulverdiffraktogramme der erhaltenen Verbindungen im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . Das Beugungsdiagramm des synthetisierten Produktes weist neben den Interferenzlagen einer Sodalithphase mit zugehörigem Gitterparameter  $a$  von 889,8(5) pm (Tab. 4.1.) Verunreinigungen an Natriumcarbonat auf, die nach zweimaliger Behandlung in den Diffraktogrammen nicht mehr beobachtet werden können. Gleichzeitig sind im vorderen Winkelbereich Intensitätsänderungen der (110)- und (200)-Reflexlagen, die sensitiv auf Änderungen in den Käfiginhalten der Sodalithstruktur reagieren, in den Beugungsdiagrammen der ersten beiden Waschdurchgänge zu erkennen.

Das Infrarotspektrum des Syntheseproduktes in Abbildung 4.2. läßt neben den Gerüstschwingungen einer Sodalithphase [88 - 91] Absorptionsbanden eingelagerter beziehungsweise oberflächlich adsorbierter Moleküle erkennen. Im einzelnen können „out of plane“ Deformations-  $\gamma$ , und asymmetrische Streckschwingungen  $\nu_{\text{as}}$  der Carbonat Anionen bei  $881\text{ cm}^{-1}$  und  $1431\text{ cm}^{-1}$ , symmetrische  $\nu_{\text{s}}$  und asymmetrische  $\nu_{\text{as}}$  Streckschwingungen der Wassermoleküle zwischen  $3000\text{ cm}^{-1}$  und  $3600\text{ cm}^{-1}$  sowie asymmetrische Streckschwingungen strukturinterner Hydroxid Anionen  $\text{OH}^-$  bei  $3640\text{ cm}^{-1}$  beobachten werden [92, 93]. Die den Streckschwingungen des Wassers zugehörigen

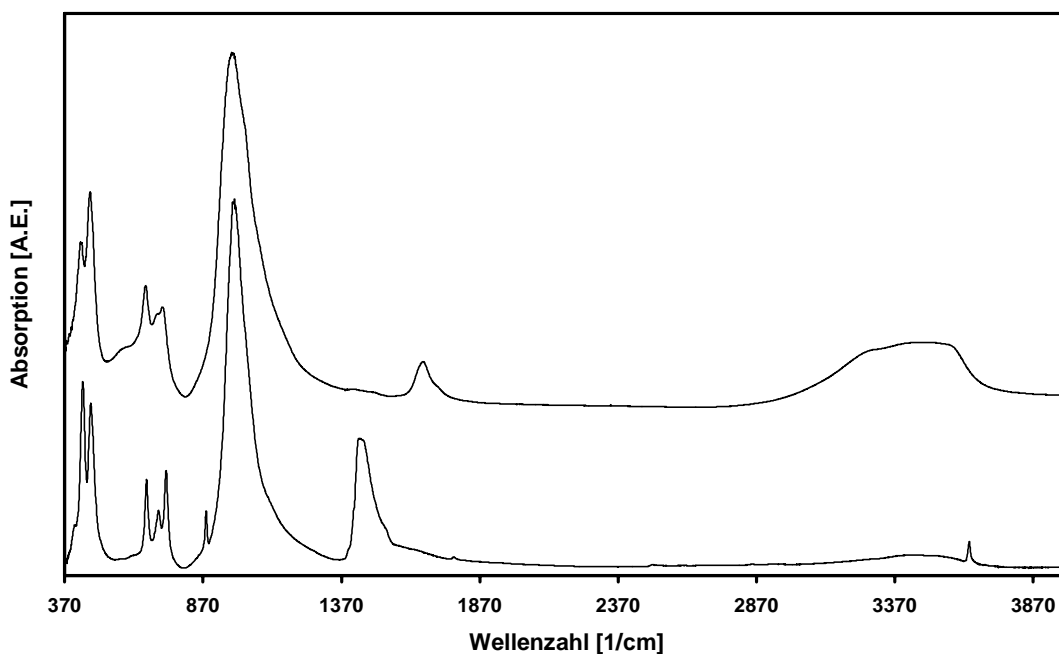
Deformationsschwingungen werden durch die Ausläufer der asymmetrischen Carbonat Streckschwingungen verdeckt und sind nur durch eine Profilanalyse mit Lorentz Oszillatoren in diesem Spektralbereich bei  $1633\text{ cm}^{-1}$  zu lokalisieren (Abb. 4.3.).

Bei einsetzender Behandlung mit destilliertem Wasser deutet sich über die sukzessive Entfernung der oberflächlich adsorbierten Carbonat- und der strukturinternen Hydroxid Anionen hinaus eine Expansion der Struktur auf  $890,36(8)\text{ pm}$  (Tab. 4.1.) an, mit der die Frequenzverschiebung und Intensitätszunahme der Deformationsschwingungen  $\delta$  des Wassers auf  $1660\text{ cm}^{-1}$  verbunden ist. Ausgehend von dem berechneten Gitterparameter und der Einlagerung von Wasser des einmalig behandelten Sodalith zeigt diese Phase Übereinstimmungen mit dem von Felsche und Luger [72, 73] beschriebenen basischen Hydroxosodalith  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6[\text{H}_3\text{O}_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2$  mit  $a = 890,3(1)\text{ pm}$ . Engelhardt et al. [94] als auch Hassan et al. [85] hingegen beschreiben einen basischen Hydroxosodalith mit der Zusammensetzung  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6[\text{H}_3\text{O}_2]_2$  und  $a = 889,0(1)\text{ pm}$ . Eingelagerte Wassermoleküle und Hydroxid Anionen bilden hierbei im Sodalith-Käfig einen Anionenkomplex  $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ .



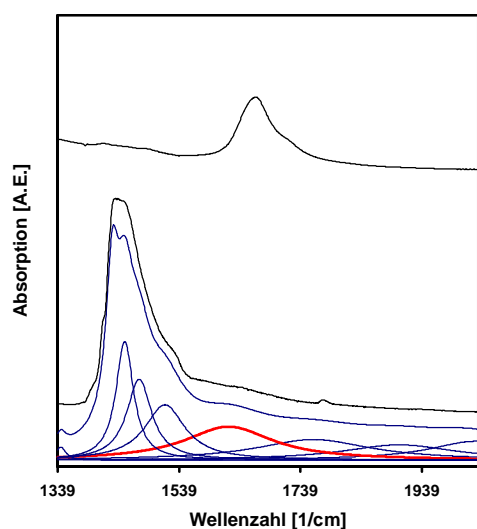
**Abb. 4.1.** Pulverdiffraktogramme der Phasen im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . Dargestellt sind die Beugungsdiagramme der synthetisierten sowie der durch die Behandlungen mit destilliertem Wasser erhaltenen Verbindungen (von unten nach oben). Die Diffraktogramme sind jeweils um  $2^\circ 2\theta$  zueinander zur besseren Übersicht verschoben.

Eine Profilanalyse der Beugungsdiagramme der entstehenden Sodalithe mit einer Pseudo-Voigt Profilfunktion zeigt mit fortschreitender Behandlung in Bergmann-Tölg Autoklaven eine Verbreiterung der Halbwertsbreiten der Interferenzlagen zwischen dem vierten und sechstem Waschdurchgang im hohen Winkelbereich. Abbildung 4.4. stellt exemplarisch für den (622)-Reflex die Halbwertsbreiten dar, aus denen eine Zunahme gemäß dem Auftreten einer Reflexlage einer weiteren Phase abgelesen werden kann. Die Interferenzlagen dieser zweiten Phase sind bei kleineren Beugungswinkeln als die des basischen Hydroxosodalith zu beobachten (Abb. 4.1.) und dementsprechend einem größeren Gitterparameter als dem des genannten Hydroxosodalith zuzuordnen. Nach der sechsten Behandlung wird eine deutliche Kontraktion der Sodalithstruktur aus den errechneten Gitterparametern von  $890,10(10)$  pm auf  $885,72(5)$  pm ersichtlich. Felsche und Luger [72, 73] diskutieren dieses Verhalten an Hand der sich ausbildenden Wasserstoffbrückenbindungen. Diese sich verstärkenden Wechselwirkungen zwischen den eingelagerten Wassermolekülen und den Atomen der Gerüststruktur werden auch durch die kontinuierliche Verbreiterung der infrarotaktiven Gerüstschwingungen der Sodalithphasen sowie durch eine Verbreiterung und Frequenzverschiebungen der Maxima der  $\text{H}_2\text{O}$  Schwingungsbanden in den Spektren dokumentiert (Abb. 4.5.) [96].



**Abb. 4.2.** Infrarotspektren der synthetisierten Verbindung (unten) und der nach elfmaliger Behandlung mit destilliertem Wasser erhaltenen Phase (oben).

Die Kontraktion der Struktur ist mit der aus den Infrarotspektren ersichtlichen Zunahme der Deformationsschwingungen des Wassers bei  $1660\text{ cm}^{-1}$ , die eine nachgelagerte Schulter zu höheren Wellenzahlen erkennen lassen, und den Streckschwingungen im Spektralbereich zwischen  $3000\text{ cm}^{-1}$  und  $3600\text{ cm}^{-1}$  verknüpft (Abb. 4.5.). Mit dem Einbau der Wassermoleküle in die Gerüststruktur erfolgt eine Herausbildung von Si-OH Schwingungen geringer Intensität im Spektralbereich bei  $570\text{ cm}^{-1}$  und  $870\text{ cm}^{-1}$  [97] sowie eine Aufspaltung der asymmetrischen Carbonat Streckschwingungen.



**Abb. 4.3.** Infrarotspektren der synthetisierten Verbindung mit Profilanalyse (unten) und der nach elfmaliger Behandlung mit destilliertem Wasser erhaltenen Phase (oben). Rot eingezeichnet ist die resultierende Deformationsschwingung des Wassers bei  $1633\text{ cm}^{-1}$ .

Die mit einer Lorentz-Profilfunktion analysierten symmetrischen Streckschwingungen  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  im Spektralbereich zwischen  $600\text{ cm}^{-1}$  und  $800\text{ cm}^{-1}$  sowie die Deformationsschwingungen (Abb. 4.5.) und die asymmetrischen Streckschwingungen der Struktur zeigen zudem ebenfalls deutliche Frequenzverschiebungen in den Infrarotspektren nach der sechsten Behandlung zu kleineren Wellenzahlen (Tab. 4.1.). Gleichzeitig mit dem Intensitätszuwachs der Deformationsschwingung des Wassers (Abb. 4.6.) kann in den Beugungsdiagrammen dieser Sodalithphasen (vgl. Abb. 4.1. und 4.4.) eine Zunahme in den Intensitäten der Interferenzlagen bei großen Beugungswinkeln beobachtet werden. Mit der Einlagerung der Wassermoleküle und der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen gehen somit deutliche Änderungen der Gerüststruktur einher.

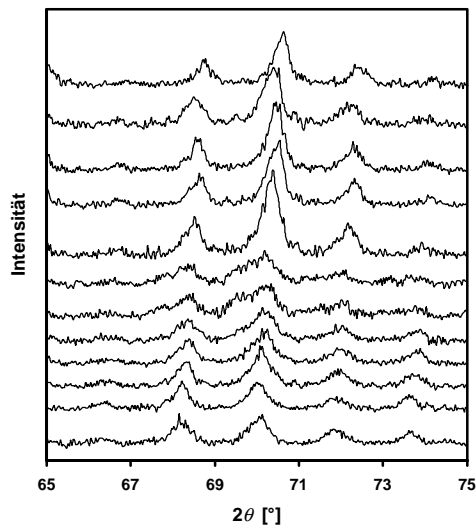
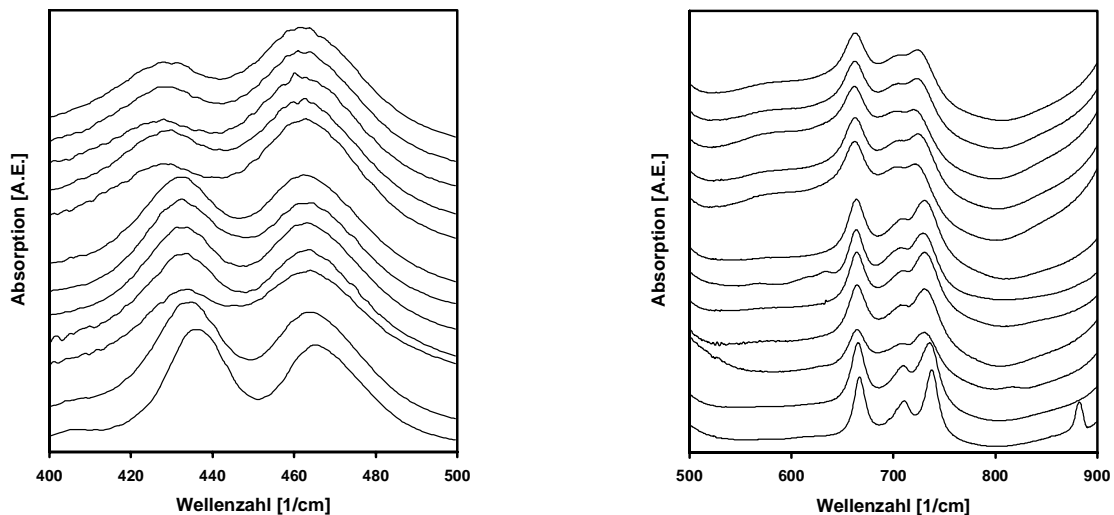
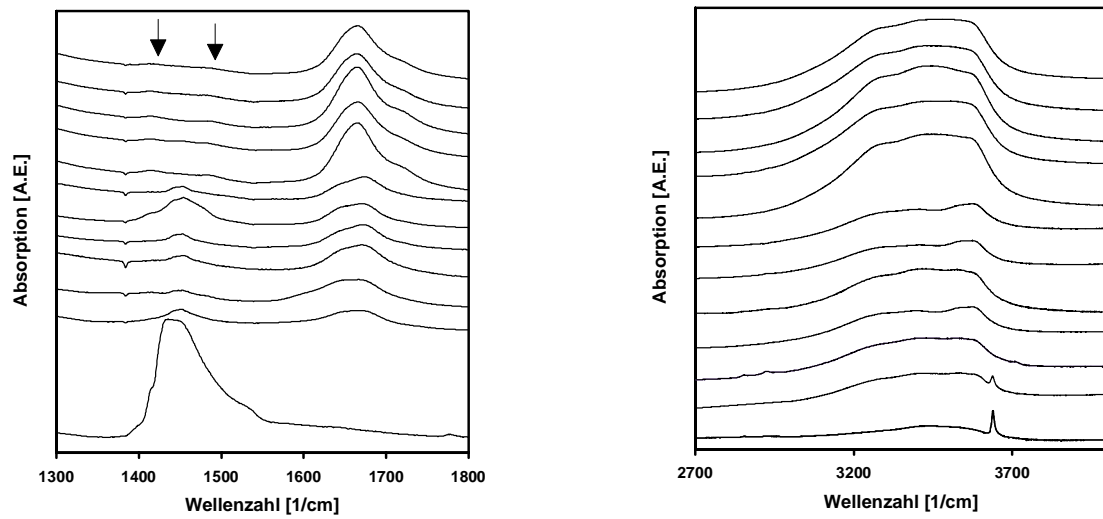


Abb. 4.4. Pulverdiffraktogramme der Phasen im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . Dargestellt sind die (620), (541), (622), (631) und (444)-Reflexlagen der synthetisierten sowie der durch die Behandlung mit destilliertem Wasser erhaltenen Verbindungen (von unten nach oben).

Sowohl die Gitterparameter als auch die ermittelten Frequenzlagen der Gerüstschwingungen weisen in den sich anschließenden Behandlungen in Bergmann-Tölg Autoklaven keine weiter erkennbaren Änderungen mehr auf. Nach elf Durchgängen zeigt sich eine Übereinstimmung des berechneten Gitterparameters von 885,46(9) pm zu dem von Felsche und Luger [72, 73] angegebenen 885,4(1) pm eines  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$  Hydrosodalith. Engelhardt et al. [94] beschreiben einen Hydrosodalith der gleichen Zusammensetzung mit  $a = 885,0(1)$  pm, der geringe Anteile an  $\text{CO}_3^{2-}$  aufweist, dessen Deformationsschwingungen eine Aufspaltung vergleichbar mit dem in Abbildung 4.2. dargestellten Spektrum andeuten.



**Abb. 4.5.** Infrarotspektren des synthetisierten Sodalith und der durch die Behandlung mit destilliertem Wasser in Bergmann-Tölg Autoklaven bei 353 K erhaltenen Phasen (von unten nach oben) im Bereich der Deformations- (links) und der symmetrischen Streckschwingungen (rechts).



**Abb. 4.6.** Infrarotspektren des synthetisierten Sodalith und der durch die Behandlung mit destilliertem Wasser in Bergmann-Tölg Autoklaven bei 353 K erhaltenen Phasen (von oben nach unten) im Bereich der Gastmoleküle. Die Pfeile markieren die Lage der aufgespaltenden Carbonat Streckschwingung  $\nu_{\text{as}}$ .

**Tab 4.1.** Gitterparameter und Lagen der Gerüstschwingungen der auftretenden Phasen bei der Herstellung von Hydrosodalith aus basischem Hydroxosodalith [88 – 91].

Nr.	a[pm]	$\delta_{\text{T-O-T}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_1$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_2$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_3$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_{\text{as}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
Synthese	889,8(5)	434,25/ 466,55	665,81	707,50	736,97	979
1	890,36(8)	433,10/ 465,97	665,33	705,39	736,26	979
2	889,36(3)	431,21/ 464,76	664,12	692,50	732,50	983
3	889,12(4)	431,48/ 465,19	664,01	699,08	731,81	979
4	889,33(5)	431,49/ 464,82	664,05	699,00	731,76	980
5	889,5(2)	431,54/ 464,81	663,41	693,09	730,63	983
6	890,1(1)	430,70/ 464,61	663,65	697,43	731,41	979
7	885,72(5)	426,21/ 463,36	661,97	694,72	725,21	972
8	885,54(3)	427,15/ 463,19	662,24	691,81	727,46	975
9	885,54(3)	424,90/ 462,89	661,87	689,32	724,24	969
10	885,96(4)	426,78/ 463,13	662,19	691,12	725,97	975
11	885,46(4)	426,86/ 463,02	662,44	690,64	726,45	976



**4.2. Kationenaustauschversuche an Hydrosodalith  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$** 

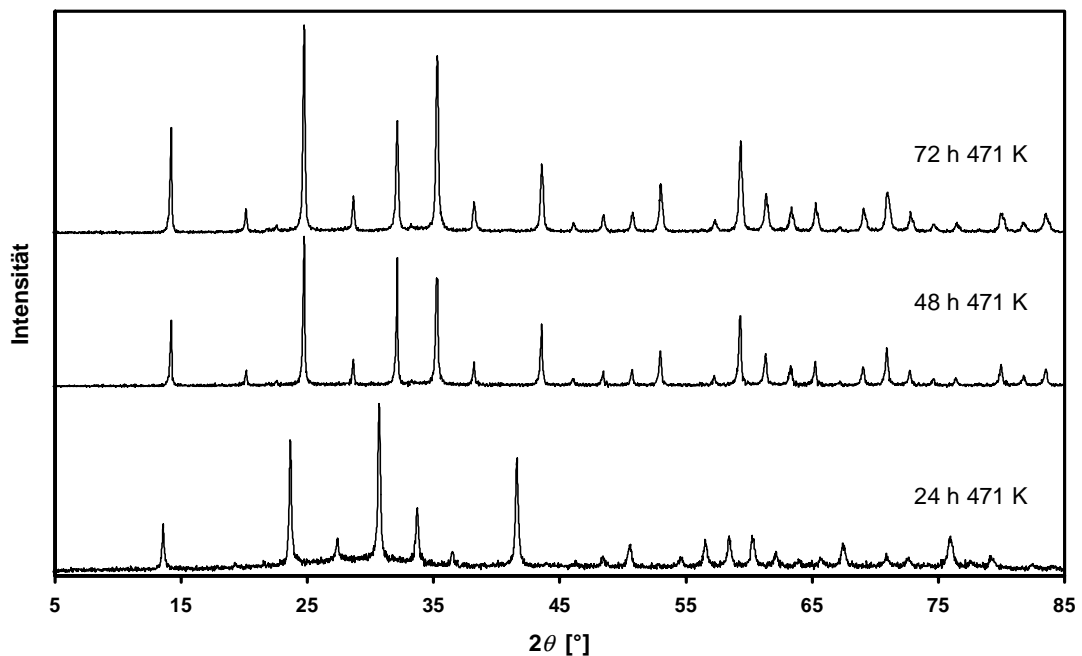
Als wesentliche Voraussetzung für die hydrothermale Darstellung von Sodalith aber auch Cancrinit gilt die Anwesenheit von Natrium Kationen, deren Hydrathüllen die Funktion von Schablonen zur Bildung der Strukturbaueinheiten übernehmen [98]. Eine Zugangsmöglichkeit von Kationen wie Lithium [20, 21], Kalium [20, 21], Blei oder Silber [99] in die Struktur nach der Synthese ist durch die Sechseringfenster des Gerüsts bei erhöhten Druck- und Temperaturbedingungen gegeben [20, 22].

Im System des Hydrosodalith  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$  wurden dazu Ionenaustauschversuche mit 10 ml einer ein molaren Lithium-, Kalium- und Rubidiumnitrat Lösung in Teflon beschichteten Bergmann-Tölg Stahlautoklaven bei Temperaturen von 471 K mit Austauschzeiten von 24 h, 48 h und 72 h unternommen. Für weiterführende Ionenaustauschversuche mit einer Kaliumnitrat Lösung wurden bei einer Temperatur von 353 K und einer Zeit von 48 h die Molaritäten der Nitrat Lösungen mit 0,5 M, 2 M, 4 M und 6 M variiert.

Die Produkte dieser Kationenaustauschversuche wurden anschließend mit destilliertem Wasser gewaschen und für 48 h bei 353 K in einem Trockenschrank zur Vorbereitung der röntgenographischen, spektroskopischen sowie thermoanalytischen Charakterisierung mittels der ICP-AES aufbereitet.

## 4.2.1. Der Lithium getauschte Hydrosodalith

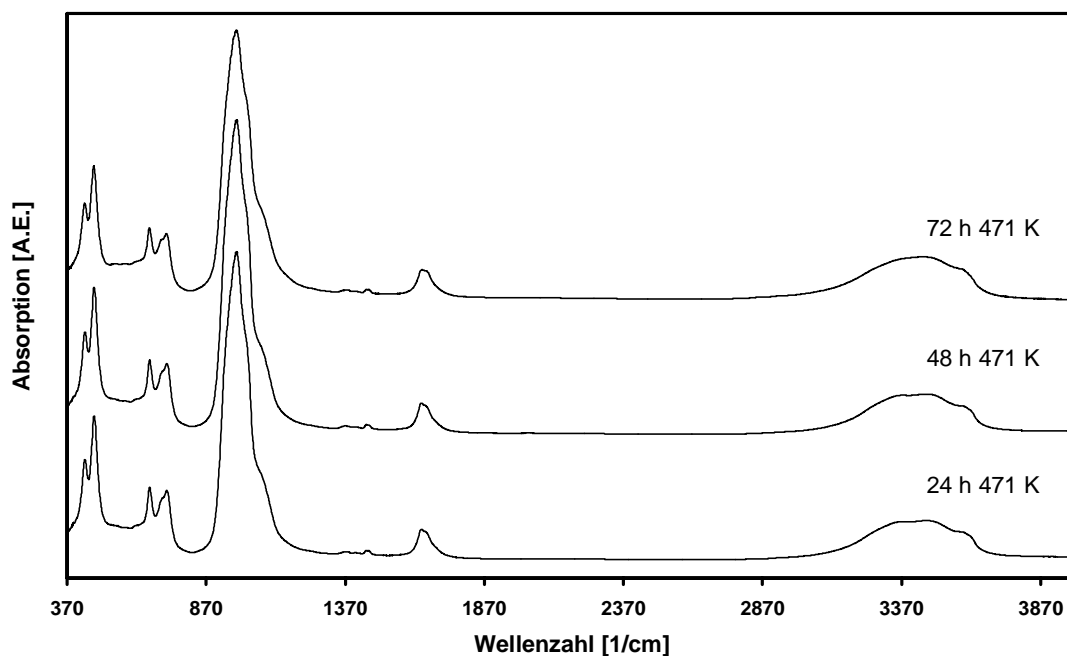
Abbildung 4.7. faßt die Pulverdiffraktogramme des Lithium getauschten Hydrosodalith mit den in der Darstellung angegebenen Austauschzeiten und -temperaturen zusammen. Erkennbar sind Interferenzlagen der Sodalithphase mit den in Tabelle 4.2. berechneten Gitterparametern der Austauschverbindungen. Entsprechend dem kleineren Kationenradius des Lithium ist eine Verringerung des Zellvolumens mit zunehmender Austauschzeit und -temperatur zu beobachten. Die Ergebnisse der ICP-AES Messungen (Angabe der Lithiummenge in ppm) hingegen lassen keine Korrelation zwischen den bestimmten Lithiumgehalten und den Gitterparametern erkennen (Tab. 4.2).



**Abb. 4.7.** Pulverdiffraktogramme der in 1-molarer Lithiumnitrat Lösung getauschten Hydrosodalithe.

Die in Abbildung 4.8. dargestellten Infrarotspektren zeigen die Gerüstschwingungen des Sodalith mit einer den asymmetrischen Streckschwingungen zu höheren Wellenzahlen nachgelagerten Absorptionsbande. Als eingelagerte Gastmoleküle sind Carbonat und Wasser an Hand der charakteristischen Schwingungsbanden zu erkennen. Gemäß der Verringerung des Gitterparameters wird mit zunehmender Austauschzeit eine Frequenzverschiebung der symmetrischen Streck- und Deformationsschwingungen des Gerüsts nach Henderson und Taylor [100] sowie eine Reduktion der integralen Intensität

der  $\nu_3$  Bande in den Infrarotspektren beobachtet. Nach Creighton et al. [38] ist die integrale Intensität dieser Schwingungsbande mit dem Expansionsgrad der Struktur korreliert und zeigt bei Abnahme eine Kontraktion des Gerüsts über die kooperative Drehung der strukturaufbauenden  $\text{SiO}_4^{4-}$ - und  $\text{AlO}_4^{5-}$ -Tetraeder an (Tab. 4.3.).



**Abb. 4.8.** Infrarotspektren der in 1-molarer Lithiumnitrat Lösung getauschten Hydrosodalithe.

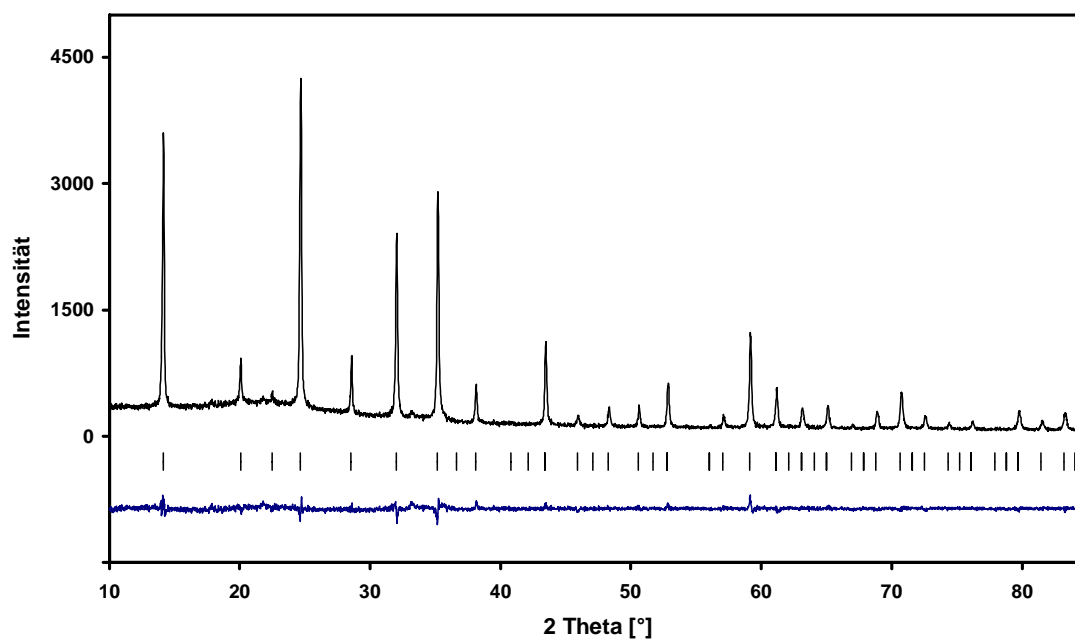
**Tab. 4.2.** Gitterparameter und Ergebnisse der ICP-AES Untersuchungen der Lithium getauschten  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$  Sodalithe.

Austausch	a [pm]	$c_{\text{Li}^+}$ [ppm]
24 h	881,78(7)	24,72
48 h	881,21(5)	23,66
72 h	880,74(4)	24,81

**Tab. 4.3.** Lagen der Gerüstschwingungen sowie der integralen Intensität der  $\nu_3$  Bande der Lithium getauschten  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$  Sodalithe.

Austausch	$\delta_{\text{T-O-T}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_1$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_2$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_3$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intensität $\nu_3$
24 h	432,88/ 467,81	665,98	706,971	730,02	10,61
48 h	433,60/ 466,96	666,33	707,96	730,51	10,82
72 h	431,80/ 466,35	667,00	709,64	731,14	11,64

Abschließende Strukturverfeinerungen an ausgewählten Austauschprodukten wurden mit hochaufgelösten Pulverdaten durchgeführt. Abbildung 4.9. und 4.10. zeigen die Röntgenpulverdiagramme mit Differenzkurve und Reflexpositionen der bei 471 K 24 h und 72 h dauernden Lithium getauschten Hydrosodalithe. Tabelle 4.4. und 4.5. sowie 4.6. und 4.7. fassen die Ergebnisse der Strukturverfeinerungen zusammen.



**Abb. 4.9.** Röntgenpulverdiagramm mit Differenzkurve (blau) und Reflexpositionen von für 24 h bei 471 K Lithium getauschten Hydrosodalith.

**Tab. 4.4.** Kristallographische und röntgenographische Daten von  $\text{Li}_{1,6}\text{Na}_{4,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$  Sodalith.

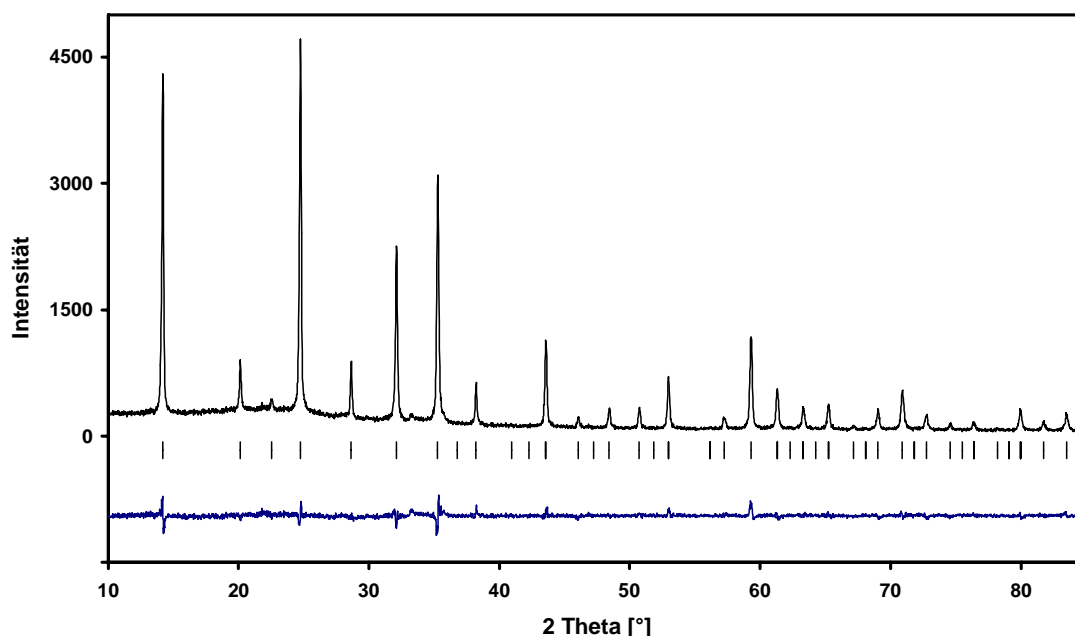
Raumgruppe	$\text{P}\bar{4}3\text{n}$
a [pm]	883,62(6)
V [nm <sup>3</sup> ]	0,68992(8)
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2,280
$\theta/2\theta$ Abtastung	$10^\circ < 2\theta < 85^\circ$ $\text{CuK}\alpha_1$
Anzahl der Datenpunkte	4000
Variable Positionsparameter	11
Gewichteter Restwert (Profil)	0,073
Restwert (Profil)	0,057
Restwert (Intensitäten)	0,017
Restwert (Strukturfaktoren)	0,011

**Tab. 4.5.** Atomparameter von Li<sub>1,6</sub>Na<sub>4,4</sub>[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> Sodalith.

Atom	P $\bar{4}3n$	Besetzung	Atome/EZ	x	y	z	B <sup>*)</sup>
Na1	8e	0,55(6) <sup>1)</sup>	4,4(5)	0,162(2)	0,162(2)	0,162(2)	3,4(15) <sup>2)</sup>
Li1	8e	0,20 <sup>1)</sup>	1,6	0,127(3)	0,127(3)	0,127(3)	3,4 <sup>2)</sup>
Si1	6c	1	6	0,25	0,0	0,5	0,7(6) <sup>3)</sup>
Al1	6d	1	6	0,25	0,5	0,0	0,7 <sup>3)</sup>
O1	24i	1	24	0,150(1)	0,429(1)	0,137(1)	1,9(4)
O2	8e	1	8	0,383(1)	0,383(1)	0,383(1)	5,0(16)

1)2)3) Diese Parameter wurden während der Strukturverfeinerung zusammen verfeinert.

\*) [10<sup>-4</sup> pm<sup>2</sup>]

**Abb. 4.10.** Röntgenpulverdiagramm mit Differenzkurve (blau) und Reflexpositionen von für 72 h bei 471 K Lithium getauschten Hydrosodalith.

Als stöchiometrische Zusammensetzungen der Lithium getauschten Hydrosodalithe mit einer 1-molaren Lithiumnitrat Lösung ergeben sich entsprechend den Ergebnissen der Strukturverfeinerung nach Rietveld Li<sub>1,6</sub>Na<sub>4,4</sub>[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> und Li<sub>2,3</sub>Na<sub>3,7</sub>[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>. Die berechneten Zusammensetzungen weisen damit eine eindeutige Beziehung zwischen der eingestellten Austauschzeit und dem Austauschgrad der Verbindung auf, der durch die Frequenzverschiebungen und den Intensitätsverhältnissen der Gerüstschwingungen auch infrarotspektroskopisch nachvollzogen werden kann.

**Tab. 4.6.** Kristallographische und röntgenographische Daten von Li<sub>2,3</sub>Na<sub>3,7</sub>[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> Sodalith.

Raumgruppe	P $\bar{4}3n$
a [pm]	880,95(1)
V [nm <sup>3</sup> ]	0,68369(2)
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2,290
$\theta/2\theta$ Abtastung	10° < 2 $\theta$ < 85° CuK $\alpha_1$
Anzahl der Datenpunkte	4000
Variable Positionsparameter	11
Gewichteter Restwert (Profil)	0,081
Restwert (Profil)	0,060
Restwert (Intensitäten)	0,015
Restwert (Strukturfaktoren)	0,011

**Tab. 4.7.** Atomparameter von Li<sub>2,3</sub>Na<sub>3,7</sub>[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> Sodalith.

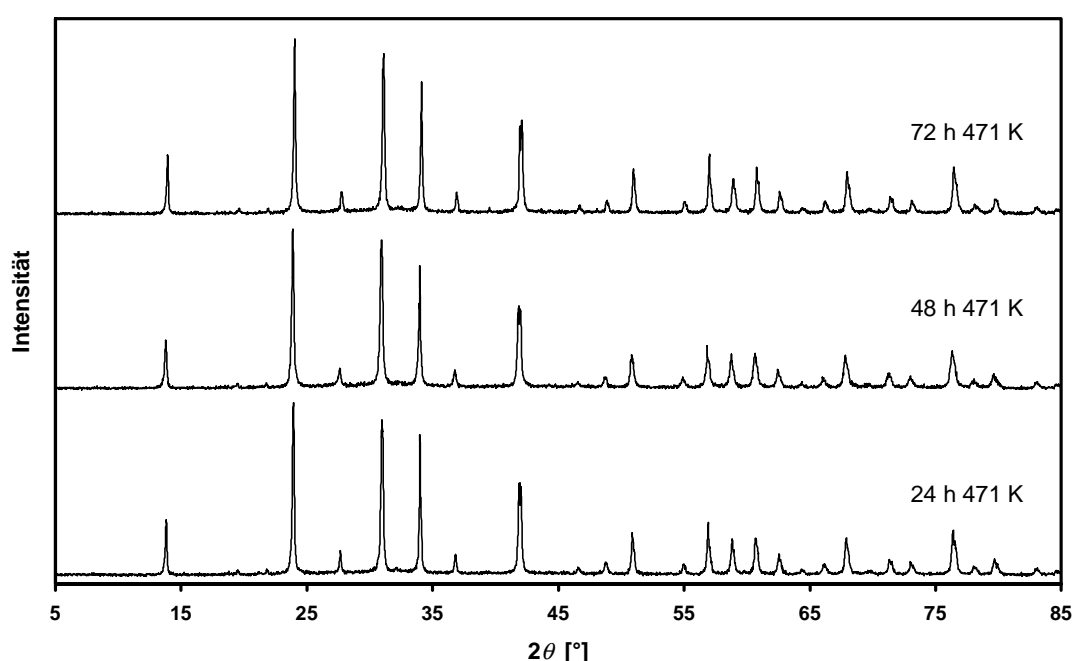
Atom	P $\bar{4}3n$	Besetzung	Atome/EZ	x	y	z	B <sup>*)</sup>
Na1	8e	0,46(6) <sup>1)</sup>	3,7(5)	0,169(3)	0,169(3)	0,169(3)	2,8(9) <sup>2)</sup>
Li1	8e	0,29 <sup>1)</sup>	2,3	0,138(3)	0,138(3)	0,138(3)	2,8 <sup>2)</sup>
Si1	6c	1	6	0,25	0,0	0,5	0,5(7) <sup>3)</sup>
Al1	6d	1	6	0,25	0,5	0,0	0,5 <sup>3)</sup>
O1	24i	1	24	0,150(2)	0,429(1)	0,137(1)	1,9(5)
O2	8e	1	8	0,383(2)	0,383(2)	0,383(2)	4,8(16)

1)2)3) Diese Parameter wurden während der Strukturverfeinerung zusammen verfeinert.

\*) [10<sup>-4</sup> pm<sup>2</sup>]

## 4.2.2. Der Kalium getauschte Hydrosodalith

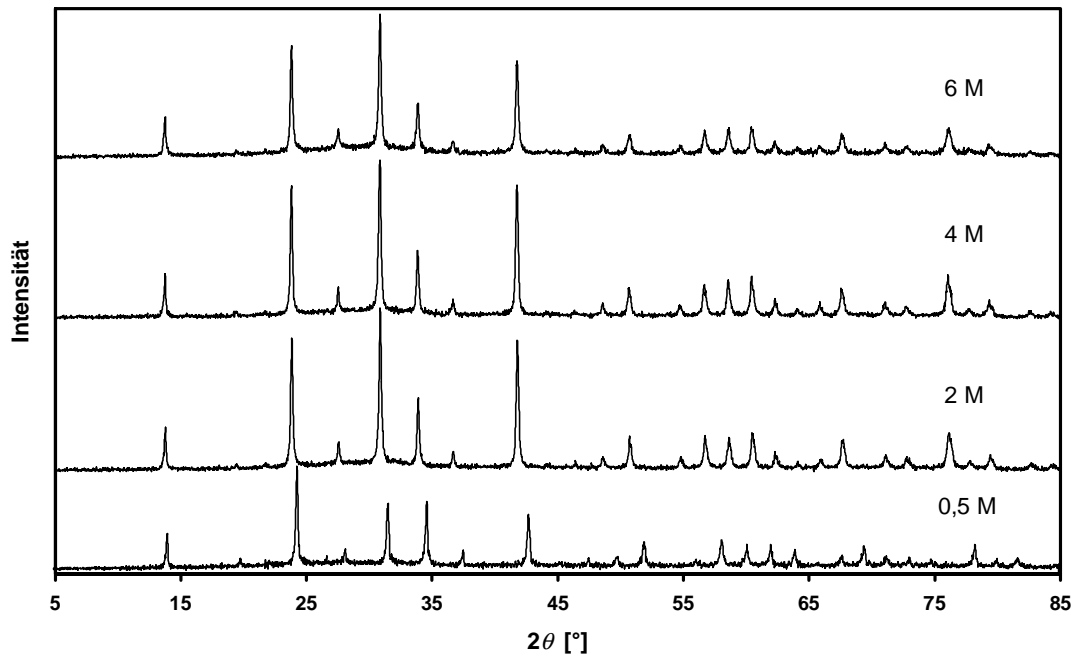
Pulverdiffraktogramme ( $\lambda = \text{CuK}\alpha$ ) des Kalium getauschten Hydrosodaliths mit den in der Darstellung angegebenen Austauschzeiten und -temperaturen beziehungsweise den variierten Molaritäten der Kaliumnitrat Lösung sind in den Abbildung 4.11. und 4.12. zusammengefaßt. Erkennbar sind die Reflexlagen der Sodalithphase mit den in Tabelle 4.8. berechneten Gitterparametern der Austauschverbindungen. Dabei zeigt sich eine Expansion der Struktur in Abhängigkeit zur Austauschzeit und Molarität. Die ICP-AES Untersuchungen reichen wiederum zum quantitativen Nachweis dieser Beziehung nicht aus (Tab. 4.8.).



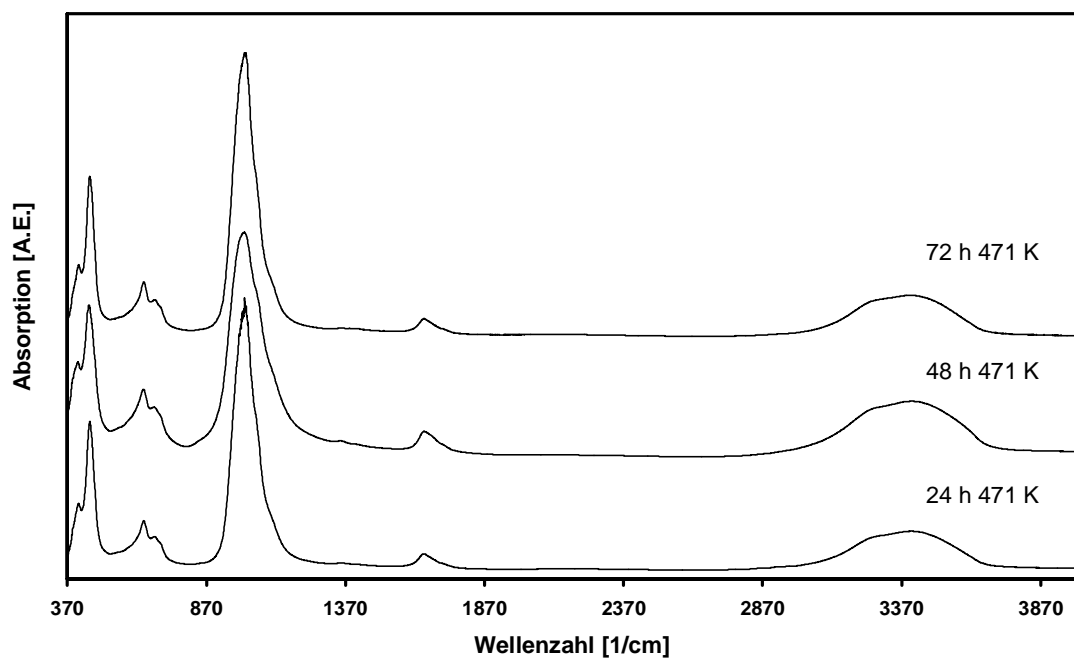
**Abb. 4.11.** Pulverdiffraktogramme der in 1-molarer Kaliumnitrat Lösung getauschten Hydrosodalithe.

**Tab. 4.8.** Gitterparameter und Ergebnisse der ICP-AES Untersuchungen der Kalium getauschten  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$  Sodalithe.

Austausch	a [pm]	$c_{\text{K}^+}$ [ppm]
24 h K	917,71(6)	407,6
48 h K	917,8(7)	404,1
72 h K	917,82(6)	400,2
48 h 0,5 M	897,50(14)	140,2
48 h 2 M	920,08(5)	218,0
48 h 4 M	920,90(3)	217,7
48 h 6 M	921,02(5)	187,5



**Abb. 4.12.** Pulverdiffraktogramme der für 48 h bei 353 K getauschten Hydrosodalithe und den in der Darstellung angegebenen Molaritäten der Kaliumnitrat Lösung.

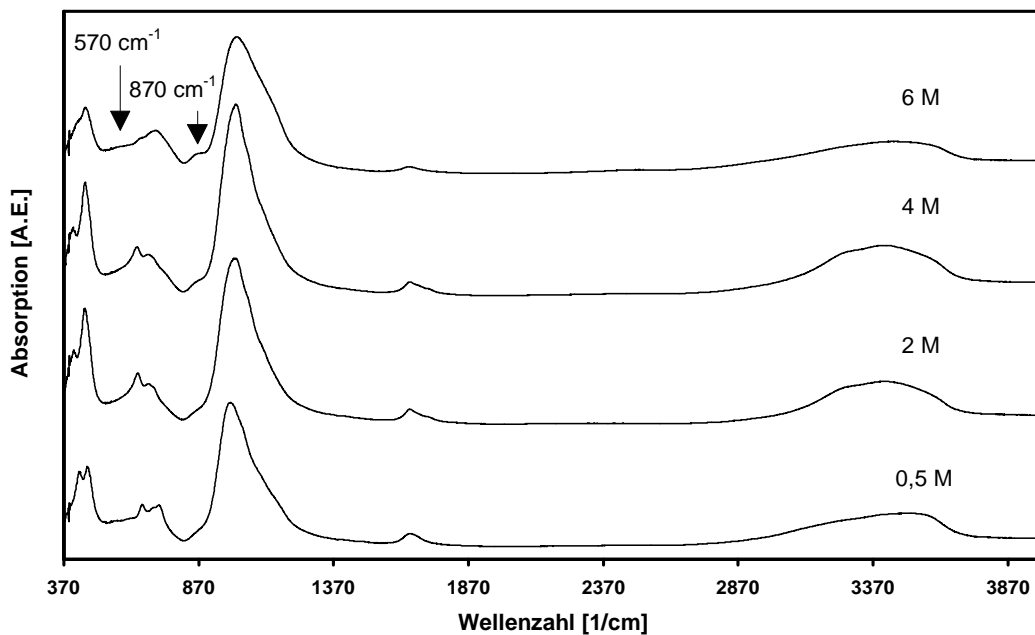


**Abb. 4.13.** Infrarotspektren der in 1-molarer Kaliumnitrat Lösung getauschten Hydrosodalithe.

Eine Profilauswertung der in Abbildung 4.13. und 4.14. dargestellten Infrarotspektren zeigt wiederum eine Frequenzverschiebung in den symmetrischen Streck- und



Deformationsschwingungen der Gerüststruktur sowie eine Änderung in den integralen Intensitäten der  $\nu_3$  Streckschwingung gemäß der Modifikation des Gitterparameters (Tab. 4.9). Die Deformationsschwingungen weisen neben der Verlagerung der Frequenzen Änderungen in den Intensitäten auf (Abb. 4.14.) und stehen mit Beobachtungen von Creighton et al. [38] für K<sub>8</sub>[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> Sodalith in Übereinstimmung. Die dargestellten Abweichungen im Fall des 6-molaren Austausches bei 353 K sind mit der schlechten Anpassung des berechneten Profilmodells an das gemessene Spektrum in diesem Frequenzbereich zu erklären. Infrarotspektren der getauschten Hydrosodalithe lassen zudem für Austauschexperimente bei 353 K mit einer mehr molaren Kaliumnitrat Lösung die deutliche Ausbildungen von SiOH Absorptionsbanden bei 570 cm<sup>-1</sup> und 870 cm<sup>-1</sup> erkennen.

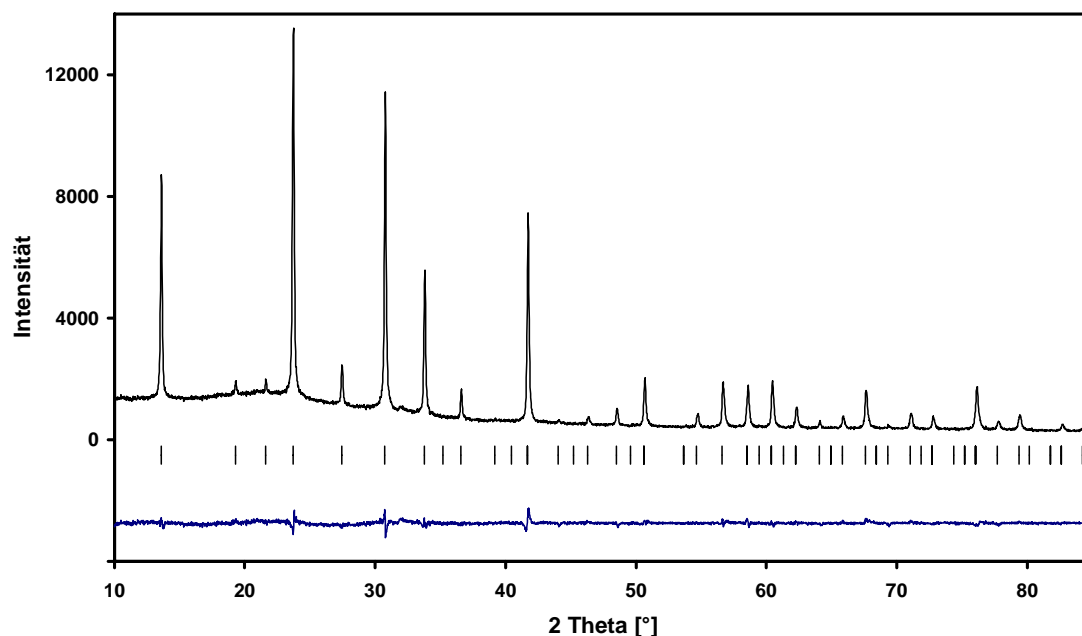


**Abb. 4.14.** Infrarotspektren der für 48 h bei 353 K getauschten Hydrosodalithe und den in der Darstellung angegebenen Molaritäten der Kaliumnitrat Lösung.

**Tab. 4.9.** Lagen der Gerüstschwingungen sowie der integralen Intensität der  $\nu_3$  Bande der Kalium getauschten Na<sub>6</sub>[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> Sodalithe.

Ausausch	$\delta_{T-O-T}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_1$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_2$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_3$ [cm <sup>-1</sup> ]	Intensität $\nu_3$
24 h	407,06/ 451,41	665,98	706,97	730,51	5,39
48 h	403,41/ 449,53	666,33	709,64	730,02	3,47
72 h	407,76/ 451,62	667,00	707,96	731,14	3,03
48 h 0,5 M	426,65/ 460,68	660,81	697,36	726,61	10,04
48 h 2 M	404,01/ 449,84	642,73	694,25	740,19	9,85
48 h 4 M	396,61/ 450,73	638,89	693,42	745,92	8,43
48 h 6 M	419,55/ 453,22	661,42	710,32	747,69	14,43

Die Ergebnisse der Strukturverfeinerungen an Kalium getauschten Hydrosodalithen mit einer Austauschzeit von 48 h bei 471 K (Abb. 4.15.) nach der Rietveld-Methode sind in Tabelle 4.10. und 4.11. zusammengefaßt. Aus der Besetzung der Natrium- beziehungsweise der Kaliumposition kann eine Zusammensetzung von  $K_{3,5}Na_{2,5}[AlSiO_4]_6(H_2O)_8$  für diesen Sodalith abgeleitet werden.



**Abb. 4.15.** Röntgenpulverdiagramm mit Differenzkurve (blau) und Reflexpositionen des für 48 h bei 471 K Kalium getauschten Hydrosodalith.

**Tab. 4.10.** Kristallographische und röntgenographische Daten von  $K_{3,5}Na_{2,5}[AlSiO_4]_6(H_2O)_8$  Sodalith.

Raumgruppe	$P\bar{4}3n$
a [pm]	918,25(6)
V [nm <sup>3</sup> ]	0,77427(9)
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2,231
$\theta/2\theta$ Abtastung	$10^\circ < 2\theta < 85^\circ$ CuK $\alpha_1$
Anzahl der Datenpunkte	4000
Variable Positionsparameter	11
Gewichteter Restwert (Profil)	0,073
Restwert (Profil)	0,057
Restwert (Intensitäten)	0,015
Restwert (Strukturfaktoren)	0,011

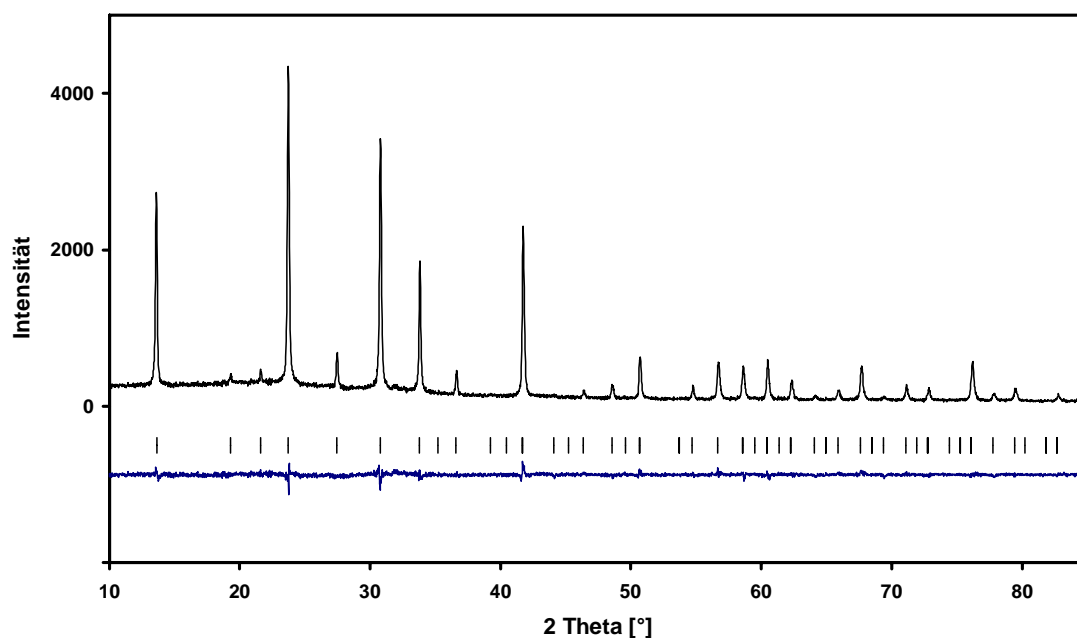
**Tab. 4.11.** Atomparameter von K<sub>3,5</sub>Na<sub>2,5</sub>[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> Sodalith.

Atom	P43n	Besetzung	Atome/EZ	x	y	z	B <sup>*)</sup>
Na1	8e	0,31(4) <sup>1)</sup>	2,5(3)	0,149(3)	0,149(3)	0,149(3)	3,9(8) <sup>2)</sup>
K1	8e	0,44 <sup>1)</sup>	3,5	0,181(2)	0,181(2)	0,181(2)	3,9 <sup>2)</sup>
Si1	6c	1	6	0,25	0,0	0,5	0,7(6) <sup>3)</sup>
Al1	6d	1	6	0,25	0,5	0,0	0,7 <sup>3)</sup>
O1	24i	1	24	0,156(1)	0,463(1)	0,144(1)	1,6(3)
O2	8e	1	8	0,377(1)	0,377(1)	0,377(1)	6,0(15)

1)2)3) Diese Parameter wurden während der Strukturverfeinerung zusammen verfeinert.

\*) [10<sup>-4</sup> pm<sup>2</sup>]

Resultierende Ergebnisse der Strukturverfeinerung für den 72 h bei 471 K getauschten Hydrosodalith (Abb. 4.16.) sind in Tabelle 4.12. und 4.13. zusammengestellt. Aus der Besetzung der Natrium- beziehungsweise der Kaliumposition ermittelt sich eine Zusammensetzung von K<sub>3,9</sub>Na<sub>2,1</sub>[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> für diesen Kationen getauschten Hydrosodalith mit a = 918,84(5) pm.



**Abb. 4.16.** Röntgenpulverdiagramm mit Differenzkurve und Reflexpositionen des für 72 h bei 471 K getauschten Hydrosodalith.

**Tab. 4.12.** Kristallographische und röntgenographische Daten von K<sub>3,9</sub>Na<sub>2,1</sub>[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> Sodalith.

Raumgruppe	P $\bar{4}$ 3n
a [pm]	918,84(5)
V [nm <sup>3</sup> ]	0,77576(7)
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2,233
$\theta/2\theta$ Abtastung	10° < 2 $\theta$ < 85° CuK $\alpha_1$
Anzahl der Datenpunkte	4000
Variable Positionsparameter	11
Gewichteter Restwert (Profil)	0,045
Restwert (Profil)	0,035
Restwert (Intensitäten)	0,019
Restwert (Strukturfaktoren)	0,011

**Tab. 4.13.** Atomparameter von K<sub>3,9</sub>Na<sub>2,1</sub>[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> Sodalith.

Atom	P $\bar{4}$ 3n	Besetzung	Atome/EZ	x	y	z	B <sup>*)</sup>
Na1	8e	0,26(6) <sup>1)</sup>	2,1(5)	0,148(1)	0,148(1)	0,148(1)	4,3(12) <sup>2)</sup>
K1	8e	0,49 <sup>1)</sup>	3,9	0,177(2)	0,177(2)	0,177(2)	4,3 <sup>2)</sup>
Si1	6c	1	6	0,25	0,0	0,5	0,4(6) <sup>3)</sup>
Al1	6d	1	6	0,25	0,5	0,0	0,4 <sup>3)</sup>
O1	24i	1	24	0,156(2)	0,464(2)	0,143(2)	1,5(5)
O2	8e	1	8	0,375(3)	0,375(3)	0,375(3)	6,3(16)

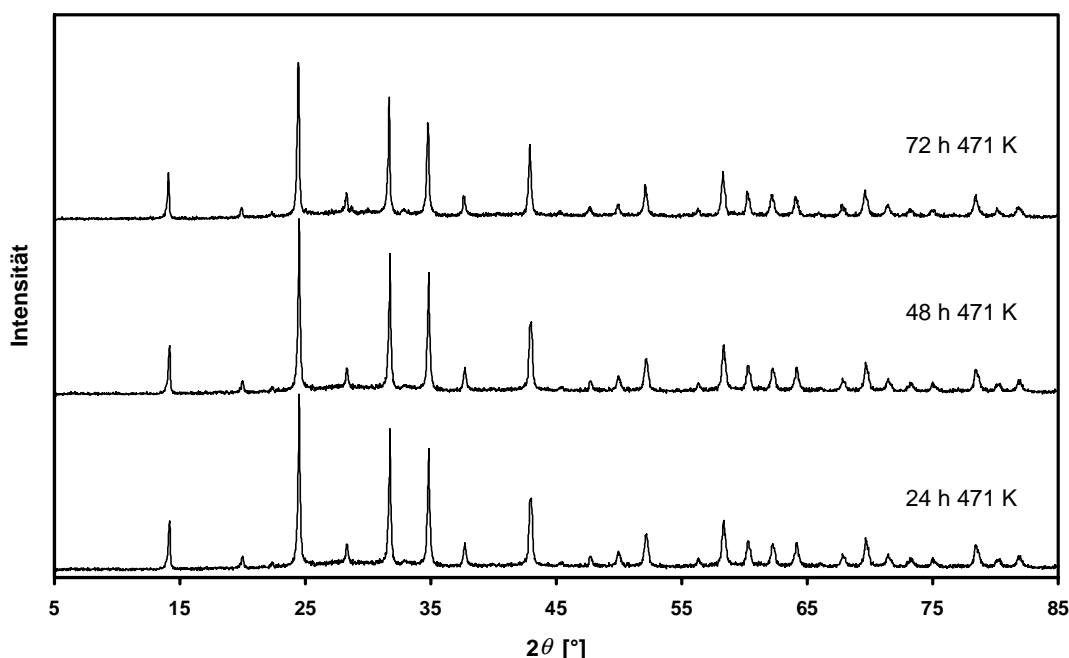
1)2)3) Diese Parameter wurden während der Strukturverfeinerung zusammen verfeinert.

\*) [10<sup>-4</sup> pm<sup>2</sup>]

## 4.2.3. Der Rubidium getauschte Hydrosodalith

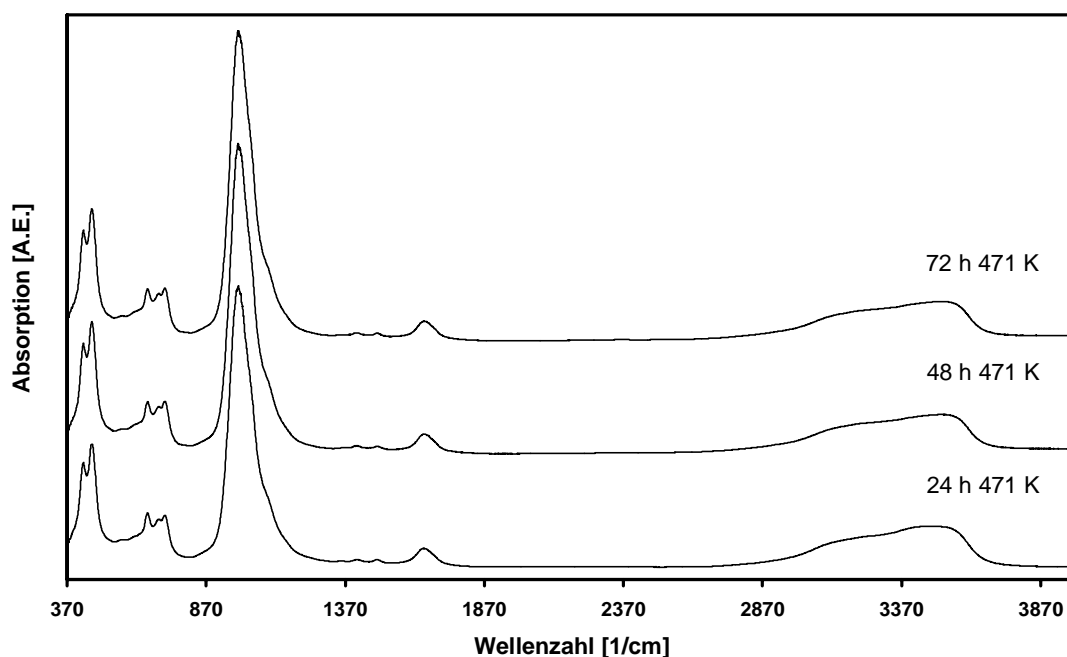
Weiterführende Kationenaustauschversuche sind mit einer 1-molaren Rubidiumnitrat Lösung durchgeführt worden. Abbildung 4.17. und 4.18. stellen die Pulverdiffraktogramme ( $\lambda = \text{CuK}\alpha$ ) sowie die Infrarotspektren der weißen, polykristallinen Produkte mit den angegebenen Austauschzeiten und -temperaturen zusammen.

Die aus den Beugungsdiagrammen ermittelten Gitterparameter als auch die Ergebnisse der ICP-AES Messungen dokumentieren mit Ausnahme des 72 h dauernden Experimentes bei 471 K eine bestehende Beziehung zur Austauschdauer (Tab. 4.14).



**Abb. 4.17.** Pulverdiffraktogramme der in einer 1-molaren Rubidiumnitrat Lösung getauschten Hydrosodalithe.

Die in Abbildung 4.18. dargestellten Infrarotspektren zeigen die sich mit den Änderungen in den Gitterparametern verschiebenden Frequenzen der Gerüstschwingungen des Sodalith mit einer den asymmetrischen Streckschwingungen zu höheren Wellenzahlen nachgelagerten Absorptionsbande. Wasser und Spuren oberflächlichen Carbonats sind an Hand der charakteristischen Schwingungsbanden zu erkennen. Tabelle 4.15. faßt die Frequenzverschiebungen der Gerüstschwingungen und die Änderungen der integralen Intensität der  $\nu_3$  Schwingungsbande für die unterschiedlich eingestellten Austauschzeiten zusammen.



**Abb. 4.18.** Infrarotspektren der in einer 1-molaren Rubidiumnitrat Lösung getauschten Hydrosodalithe.

**Tab. 4.14.** Gitterparameter und Ergebnisse der ICP-AES Untersuchungen der Rubidium getauschten  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$  Sodalithe.

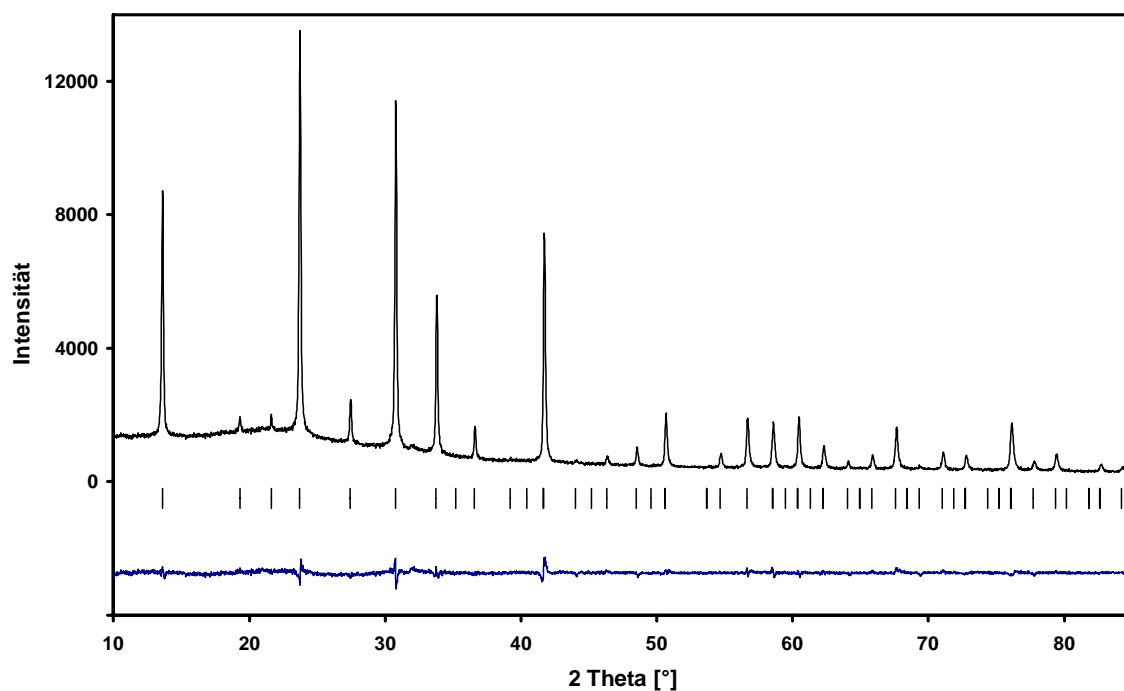
Austausch	a [pm]	$c_{\text{Rb}^+}$ [ppm]
24 h	897,0(1)	141,6
48 h	898,43(4)	162,8
72 h	896,4(1)	159,7

**Tab. 4.15.** Lagen der Gerüstschwingungen und integrale Intensität der  $\nu_3$  Bande der Rubidium getauschten  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$  Sodalithe.

Austausch	$\delta_{\text{T-O-T}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_1$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_2$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_3$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intensität $\nu_3$
24 h	427,01/ 460,25	659,19	697,87	723,73	9,77
48 h	426,99/ 460,53	658,59	697,89	726,10	7,12
72 h	427,70/ 460,11	660,57	698,47	724,21	10,37

Eine abschließende Strukturverfeinerung an einem für 48 h bei 471 K getauschten Hydrosodalith zur Bestimmung des Austauschgrades wurde an hochaufgelösten Pulverdaten

durchgeführt (Abb. 4.19.). Tabelle 4.16. und 4.17. fassen die Ergebnisse der Strukturverfeinerung nach der Rietveld-Methode zusammen. Entsprechend der Besetzung der Natrium- beziehungsweise der Rubidiumposition ergibt sich eine stöchiometrische Zusammensetzung von Rb<sub>1,1</sub>Na<sub>4,9</sub>[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> für den Sodalith.



**Abb. 4.19.** Röntgenpulverdiagramm mit Differenzkurve (blau) und Reflexpositionen des für 48 h bei 471 K h Rubidium getauschten Hydrosodalith.

**Tab. 4.16.** Kristallographische und röntgenographische Daten von Rb<sub>1,1</sub>Na<sub>4,9</sub>[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> Sodalith.

Raumgruppe	P $\bar{4}3n$
a [pm]	898,47(7)
V [nm <sup>3</sup> ]	0,725311(9)
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2,324
$\theta/2\theta$ Abtastung	10° < 2 $\theta$ < 85° CuK $\alpha_1$
Anzahl der Datenpunkte	4000
Variable Positionsparameter	11
Gewichteter Restwert (Profil)	0,059
Restwert (Profil)	0,045
Restwert (Intensitäten)	0,027
Restwert (Strukturfaktoren)	0,015

**Tab. 4.17.** Atomparameter von Rb<sub>1,1</sub>Na<sub>4,9</sub>[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> Sodalith.

Ato		Besetzung	Atome/EZ	x	y	z	B*)
m							
Na1	8e	0,62(2) <sup>1)</sup>	4,9(2)	0,178(3)	0,178(3)	0,178(3)	2,5(8) <sup>2)</sup>
Rb1	8e	0,13 <sup>1)</sup>	1,1	0,119(2)	0,119(2)	0,119(2)	2,5 <sup>2)</sup>
Si1	6c	1	6	0,25	0,0	0,5	0,9(7) <sup>3)</sup>
Al1	6d	1	6	0,25	0,5	0,0	0,9 <sup>3)</sup>
O1	24i	1	24	0,152(3)	0,443(2)	0,144(3)	1,7(6)
O2	8e	1	8	0,393(3)	0,393(3)	0,393(3)	4,9(14)

1)2)3) Diese Parameter wurden während der Strukturverfeinerung zusammen verfeinert.

\*) [10<sup>-4</sup> pm<sup>2</sup>]



### 4.3. Diskussion

Das polykristalline Syntheseprodukt der hydrothermalen Umsetzung von Kaolin mit einer vier molaren Natriumhydroxid Lösung erwies sich im Röntgenpulverdiagramm als Sodalith mit einem kubischen Gitterparameter von 889,8(5) pm und weicht von dem von Felsche und Luger [72, 73] beschriebenen 890,3(1) pm großen basischen Hydroxosodalith  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6[\text{H}_3\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})_2$  geringfügig ab. Engelhardt et al. [94] als auch Hassan et al. [95] beschreiben hingegen einen basischen Hydroxosodalith mit der Zusammensetzung  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6[\text{H}_3\text{O}_2]$  Sodalith und  $a = 889,0(1)$  pm.

Das Infrarotspektrum dieser unter milden hydrothermalen Bedingungen umgesetzten Verbindung weist Gerüstschwingungen einer Sodalithphase mit Absorptionsbanden von Wasser geringer Intensität, Hydroxid und Carbonat Anionen als eingelagerte Gastmoleküle beziehungsweise oberflächlich anhaftende Verunreinigungen auf. Bei einsetzender Behandlung mit destilliertem Wasser bei 353 K in Bergmann-Tölg Autoklaven ist an Hand der Infrarotspektroskopie eine Abnahme der Intensität der  $\text{CO}_3^{2-}$  sowie der strukturinternen  $\text{OH}^-$  Absorptionsbanden rückführend auf die Entfernung oberflächlich anhaftenden Carbonats und der Umwandlung der Hydroxid Anionen mit den in die Sodalith-Käfige eintretenden Protonen  $\text{H}^+$  des destillierten Wassers zu  $\text{H}_2\text{O}$  zu erkennen. Das Carbonat wirkt anfänglich als umlagernde, blockierende Schicht und verhindert eine Einlagerung der Wassermoleküle in die Gerüststruktur. Protonen hingegen werden aufgrund ihres geringen Durchmessers nicht durch die Carbonatschicht am Zugang in die Sodalith-Käfige gehindert. Ein Austausch von  $\text{NaOH}$  gegen  $\text{H}_2\text{O}$  ist hingegen aus den angegebenen Größen der Moleküle nicht gegeben. Mit dem Eintritt der  $\text{H}^+$ , die durch die Protolyse des Wassers entstehen, und der zu beobachtenden Umwandlung der Hydroxid Anionen  $\text{OH}^-$  müssen zwei Natriumkationen je Elementarzelle zum Erhalt der Ladungsneutralität der Struktur aus den den  $\beta$ -Käfigen austreten. Dies führt zunächst zu einer Expansion der Struktur auf 890,36(3) pm mit einer beschriebenen Umwandlung der Hydroxid Anionen, die in guter Übereinstimmung mit dem von Felsche und Luger [72] diskutierten Gitterparameter eines basischen Hydroxosodalith  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6[\text{H}_3\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})_2$  steht. Engelhardt et al. [94] hingegen beschreiben den basischen Hydroxosodalith mit  $a = 889,0(1)$  pm und führen die Differenz in den Gitterparametern als auch in der Zusammensetzung auf ein bei Felsche und Luger [82, 83] vorliegendes Phasengemisch aus Hydroxo- und Hydrosodalith zurück.

Fortführende Behandlungen mit destilliertem Wasser in Bergmann-Tölg Autoklaven lassen die Ausbildung einer zweiten Phase an Hand einer aus der Profilauswertung der

Beugungsdiagramme zu erkennenden Verbreiterung schließen. Die Reflexlagen dieser auftretenden Verbindung zu kleineren Beugungswinkeln als die des basischen Hydroxosodalith lassen größere Gitterparameter dieser Struktur folgern. Engelhardt et al. [94] beschreiben nach Hochtemperaturrexperimenten am  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$  Sodalith die einsetzende Rehydratisierung des Sodalith unter definierter Atmosphäre. Die Wasseraufnahme führt zu einem Phasengemisch aus  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$  Sodalith,  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6$  Sodalith, der dehydratisierten Form, und einem intermediären Sodalith mit  $a = 896,5(5)$  pm der Zusammensetzung  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_x$   $2 < x < 8$ . Eine durchgeführte Profilsimulation mit diesem von Engelhardt angegebenen Gitterparameter zeigt eine gute Übereinstimmung mit den aus einer Analyse des Profils der gemessenen Pulverdiffraktogramme ermittelten Interferenzlagen. Aus den Infrarotspektren kann diese weitere Phase wegen der Verbreiterung der Gerüstschwingungen nicht näher charakterisiert werden.

Die fortschreitende Behandlung der Probe führt nach Entfernung des oberflächlich anhaftenden Carbonats zu einer Kontraktion der Struktur, hervorgerufen durch sich ausbildende Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Gerüstsauerstoffatomen und den eingelagerten Wassermolekülen. Gleichzeitig wird eine Verbreiterung der Gerüstschwingungen der Sodalithphase in den Infrarotspektren nach der sechsten Behandlung deutlich. Diese weist auf sich verstärkende Wechselwirkungen zwischen dem Gerüst und den Gastmolekülen hin und kann an Hand einer Profilauswertung der Deformationsschwingungen und der symmetrischen Streckschwingungen mit Lorentz Oszilatoren verifiziert werden. Die sich ausbildenden Wasserstoffbrückenbindungen führen zu Frequenzverschiebungen und Verbreiterungen der Schwingungsmoden der eingelagerten Wassermoleküle [97]. Sie sind ausschließlich im System des Hydrosodalith, nicht aber im basischen Hydroxosodalith zu beobachten und unter anderem für das unterschiedliche Expansionsverhalten beider Verbindungen in Hochtemperatur-experimenten verantwortlich [72, 101].

Mit der Kontraktion der Struktur und der Einlagerung von Wassermolekülen sind im Spektralbereich der Gerüstschwingungen zwei neu auftretende Absorptionsbanden bei  $570\text{ cm}^{-1}$  und  $870\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, die SiOH Schwingungen [94] zugeordnet werden und als weiteres Anzeichen einer Wechselwirkung zwischen dem Templat und dem Gerüst angesehen werden können. Das umlagernde, oberflächlich assoziierte Carbonat ist zu diesem Zeitpunkt durch die Waschdurchgänge entfernt worden und die  $\text{H}_2\text{O}$  Moleküle haben nun freien Zugang in die Struktur über die Sechsringfenster der  $\beta$ -Käfige. Das

Infrarotspektrum dieser Sodalithphase zeigt eine signifikante Intensitätszunahme der Wassermode verbunden mit der eine Aufspaltung der asymmetrischen Streckschwingung des restlichen in den Käfigen eingelagerten Carbonats  $\text{CO}_3^{2-}$ . Diese Aufspaltung weist auf eine Symmetrieänderung mit einer Abweichung des planaren Aufbaus der Carbonatgruppe hin [14]. Buhl beschreibt an Hand des basischen Carbonat-Sodalith und der durch die Behandlung mit destilliertem Wasser entstehenden Phase eines nichtbasischen Carbonat-Sodalith den gleichen Effekt der Aufspaltung der Moden der  $\text{CO}_3^{2-}$  Anionen [14]. Die Einlagerung von Wassermolekülen und eine daraus resultierenden Wechselwirkung und der Einfluß der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Gerüstatomen und den Wassermolekülen bieten die Diskussionsgrundlage für das festgestellte Verhalten. Weitere Informationen über die Symmetrie der Wassermoleküle sind in der Ausbildung einer Schulter in den Deformationsschwingungen bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  enthalten und weisen auf eine Abweichung von den idealen Bindungswinkeln innerhalb des Moleküls hin.

Zusätzliche Waschdurchgänge erbringen keine Intensitätszunahmen in den Deformationsschwingungen und den symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen des  $\text{H}_2\text{O}$ . Hier ist nun das Endglied Hydrosodalith entstanden, dessen Gitterparameter  $a$  von  $885,46\text{ pm}$  mit den Werten von Felsche und Luger ( $a = 885,4(1)\text{ pm}$ ) [72] und Engelhardt et al. ( $a = 885,0(1)$  [85]  $\text{pm}$ ) in guter Übereinstimmung stehen. Das Infrarotspektrum des gewonnenen Hydrosodalith zeigt ebenfalls gute Übereinstimmung mit den von Hermeler et. al [102] und Engelhardt et al. [94] veröffentlichten Spektren von Hydrosodalith.

Die Verschiebung der Gerüstschwingungen durch den Austausch der Hydroxid Anionen und Natriumkationen und den Einbau von Wassermolekülen deutet auf Abweichungen zu den in der Literatur angegebenen Ergebnisse für wasserfreie Sodalithe hin [38, 100, 103]. Henderson und Taylor [100] beschreiben die Lage der Gerüstschwingungen Lithium und Kalium getauschter  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalithe und stellen diese in Beziehung zu den ermittelten Gitterparametern der jeweiligen Verbindungen. Dabei zeigt sich eine Verschiebung der asymmetrischen Streckschwingungen zu kleineren Wellenzahlen bei sich verkleinerndem Gitterparameter. Gleichzeitig wird aber für den Bereich der symmetrischen Streckschwingungen  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  als auch für die Deformationsschwingungen von einer Verlagerung zu größeren Werten parallel zur Änderung der Gitterparameter berichtet. Die Frequenzverschiebungen können durch die Grüneisen Beziehung [104]  $\omega_0/\omega = \gamma \nu_0/\nu$  erklärt werden und korreliert danach mit der Veränderung des Gitterparameters. Hierbei ist  $\gamma$  der Grüneisenparameter, der typische Werte von  $-0,5 \dots +12$  einnehmen kann [104]. Die

Ergebnisse der Auswertung der gemessenen Infrarotspektren zeigen hingegen eine Frequenzverschiebung aller Gerüstschwingungen zu geringeren Werten einhergehend mit der Verkleinerung des Zellvolumens der Sodalithstruktur auf 885,46(4) pm. Die angesprochenen Wasserstoffbrückenbindungen können daher als Ursache dieser Abweichung von den Literaturangaben wasserfreier Sodalithe angesehen werden.

Anschließende Austauschversuche mit den Kationen der Elemente Lithium, Kalium und Rubidium zeigen Änderungen in den Gitterparametern als auch Frequenzverschiebungen der Gerüstschwingungen. Die Rietveld Verfeinerungen weisen unterschiedlich ausgeprägte Austauschgrade in Abhängigkeit des Kationenradius nach. Lithium als kleinstes Kationen zeigt überraschend nicht den höchsten Austausch, sondern das größere Kaliumkation. Als Begründung müssen räumliche, beziehungsweise kinetische Ursachen in Betracht gezogen werden. Beim Kaliumaustausch werden zudem die Auswirkungen des Gitterparameters auf die integrale Intensität der symmetrischen Streckschwingung  $\nu_3$  in Abhängigkeit zur eingesetzten Molarität der Nitrat Lösung sichtbar. Creighton et al. [38] beschreiben die Beziehung der integralen Intensität dieser Bande zum T-O-T Winkel des Gerüsts, der mit dem Tiltwinkel  $\phi$  verbunden ist und den Expansionsgrad der Struktur anzeigt. Mit steigender Molarität der Kaliumnitrat Lösung und der Zunahme des kubischen Gitterparameters (Zunahme des Austauschgrades) kann eine Reduktion der integralen Intensität der  $\nu_3$  Gerüstschwingung beobachtet werden. Nicht nur die symmetrischen Streckschwingungen, sondern auch die Deformationsschwingungen im Spektralbereich zwischen  $420\text{ cm}^{-1}$  und  $480\text{ cm}^{-1}$  zeigen zudem Änderungen in den Intensitäten und Frequenzlagen mit zunehmendem Austausch an Kalium, die mit den von Creighton et al. [38] beschriebenen Spektren in guter Übereinstimmung stehen und eine Intensitätsabnahme der Gerüstschwingung um  $430\text{ cm}^{-1}$  erkennen lassen.

Der Rubidium getauschte Hydrosodalith hingegen zeigt nur einen geringen im Austauschgrad der Natriumposition an. Diese Beobachtung kann mit dem großen Radius des Rubidiumkations und der daraus resultierenden erschwerten Zugangsmöglichkeit in die Gerüststruktur unter den beschriebenen Bedingungen bei 471 K erklärt werden.

Die ICP-AES Untersuchungen lassen nur eine qualitative Aussage, hingegen aber keine quantitative Aussage über den Austausch mit den beschriebenen Kationen zu. Felsche und Luger [72, 73] berichten von einer Amorphisierung der Sodalith Kristallstruktur im Verlauf der Behandlung mit destilliertem Wasser. Pietsch [105] diskutiert das Problem der Amorphisierung an Hand von  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR Messungen und quantifiziert den amorphen

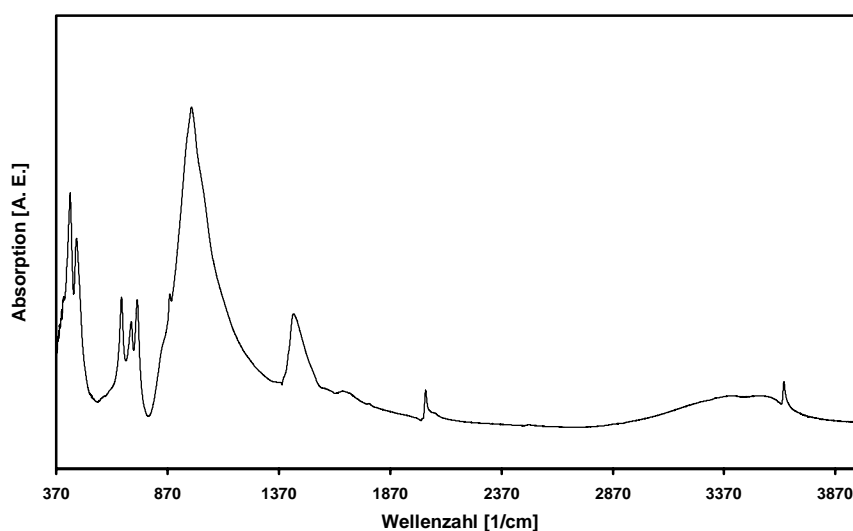
Anteil auf 50% nach zweistündigem Austausch an  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith mit einer 1-molaren Ammoniumchlorid Lösung bei Temperaturen von 353 K bis 471 K. Weiterhin findet er bei Einsatz einer Ammonium/Ammoniak Pufferlösung keine Amorphisierung der Struktur aufgrund des basischen Charakters des Austauschmediums vor. Die ICP-AES Untersuchungen können unter dem Aspekt einer möglichen Amorphisierung daher nur in qualitativer Weise zur Charakterisierung herangezogen werden, da mit dieser Methode nicht zwischen der amorphen und kristallinen Phase differenziert werden kann. Dieser Umstand kann als Erklärung für die nicht herzustellende Beziehung zwischen den aus der Rietveld-Methode berechneten Besetzungswahrscheinlichkeiten und den ICP-AES Ergebnissen betrachtet werden.

## 5. Ergebnisse im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{NaN}_3-\text{H}_2\text{O}$

### 5.1. Einkristallsynthese und Charakterisierung von $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_2$ Sodalith

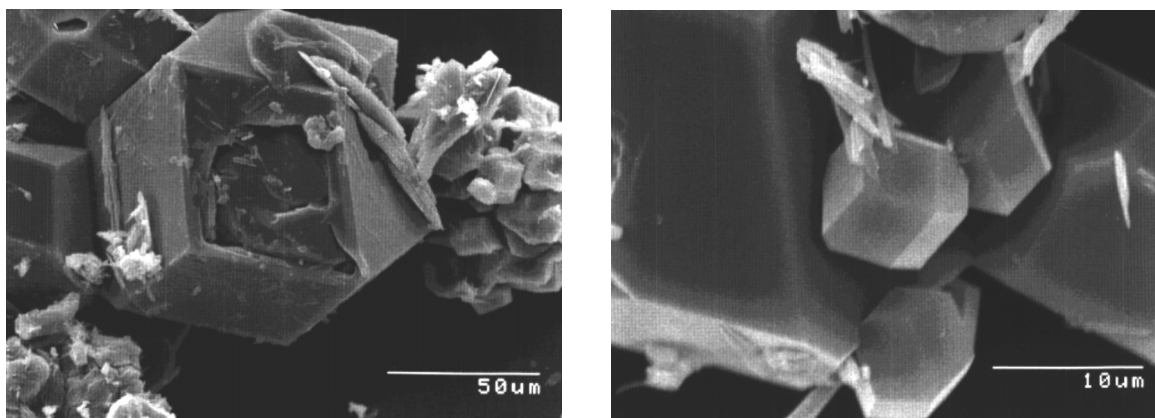
Die Einkristallsynthese des  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_2$  Sodaliths gelang durch die hydrothermale Umsetzung von 50 mg eines getemperten Gemisches aus gefällter Kieselsäure und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit 260 mg Natriumazid. Die Edukte wurden unter Zugabe von 0,4 ml einer 16-molaren Natriumhydroxid Lösung in 100 mm langen Goldkapseln eingeschweißt und für 168 h bei 673 K und 0,15 GPa den Synthesebedingungen ausgesetzt. Die Einkristalle wurden anschließend nach Beendigung der Umsetzung mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 353 K für 48 h in einem Trockenschrank für die strukturelle Charakterisierung aufbereitet.

Für eine Vorcharakterisierung der einkristallinen Syntheseprodukte im mittleren Infrarot wurden Kristalle gemörstert, Kaliumbromid verpreßt und anschließend infrarotspektroskopisch untersucht. Abbildung 5.1. stellt das Infrarotspektrum der beschriebenen Einkristallsynthese dar. Deutlich sind im Spektralbereich zwischen  $370\text{ cm}^{-1}$  und  $1200\text{ cm}^{-1}$  die Gerüstschwingungen der Sodalithstruktur zu erkennen [88 - 91]. Neben den Frequenzlagen der asymmetrischen Streckschwingungen der eingelagerten Azid Anionen  $\text{N}_3^-$  [106] bei  $2006\text{ cm}^{-1}$ ,  $2023\text{ cm}^{-1}$  und  $2067\text{ cm}^{-1}$  lassen sich weiterhin Absorptionsbanden von oberflächlich anhaftenden Carbonat, Hydroxid Anionen und Wasser in dem Infrarotspektrum beobachten [92, 93].



**Abb.5.1.** Infrarotspektrum von  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_2$  Sodalith mit den charakteristischen Gerüstschwingungen der Struktur und Absorptionsbanden eingelagerter Gastmoleküle.

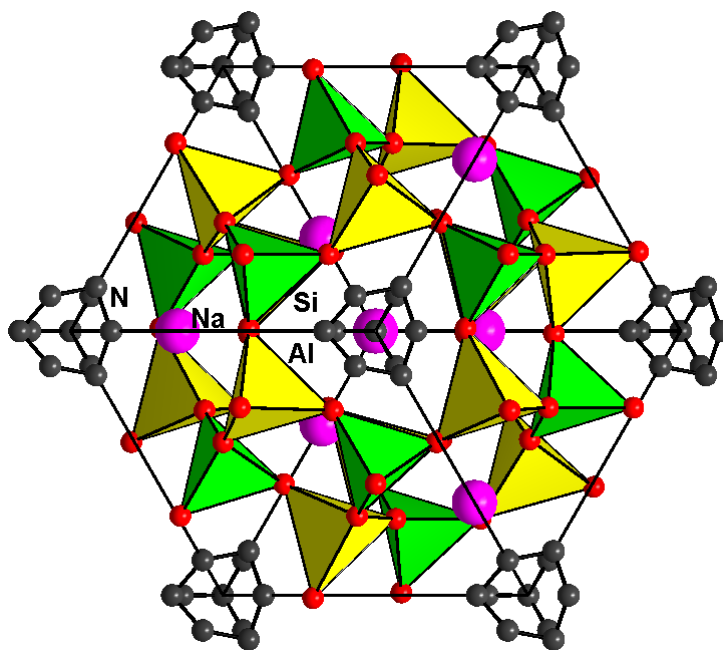
Röntgenaufnahmen nach der Guinier Methode zur Bestimmung des kubischen Gitterparameters der durch die Hydrothermalsynthesen erhaltenen kubooktaedrischen Einkristalle (Abb. 5.2.) wurden durchgeführt und mit dem Auswertepaket KRISTALL zu 883,1(4) pm bestimmt. Anschließende Laue Aufnahmen zur Überprüfung der Kristallqualität sind an einer Precessionkamera angefertigt und ein 80\*80\*80  $\mu\text{m}$  großer Einkristall zur strukturellen Charakterisierung ausgewählt worden.



**Abb. 5.2.** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Produkte der Sodalith Einkristallsynthese bei 673 K und 0,15 GPa.

Die Struktur des  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_2$  Sodalith wurde zu einem  $R_1 = 0,030$  beziehungsweise  $wR_2 = 0,0967$  für 27 variable Parameter und 221 Strukturfaktoren ( $F_o > 4\sigma F_o$ ) mit dem Programmen SHELXS-86 und SHELXL-93 [78, 79] in der Raumgruppe  $P\bar{4}3n$  bestimmt.

Die Verfeinerung zeigt eine Struktur, die aus streng alternierend angeordneten  $\text{SiO}_4^{4-}$ - und  $\text{AlO}_4^{5-}$ -Tetraedern mit einem Silizium zu Aluminium Verhältnis von 1 zu 1 aufgebaut ist. Tabelle 5.1. gibt die verfeinerten Atomkoordinaten von  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_2$  Sodalith wieder. Die in Tabelle 5.2. angegebenen Atomabstände und Winkel des alumosilikatischen Gerüsts stehen in guter Übereinstimmung mit den von Pauling [16] beschriebenen dreidimensionalen Aufbau der Sodalithstruktur. Der Sodalith-Käfig ist entsprechend seiner Zusammensetzung mit vier Natrium Kationen und einem Azid Anion  $\text{N}_3^-$  besetzt. Die Besetzung von Atomlagen der in den Infrarotspektren (Abb. 5.1.) ersichtlichen Moleküle der Carbonat Gruppe, der Hydroxid Anionen und Wassermoleküle konnten hingegen nicht gefunden werden. Das eingelagerte Anion weicht mit einem N-N-N Winkel von  $134,25^\circ$  und einem Atomabstand N-N von 112,8(1) pm von seiner linearen Anordnung ab (Abb. 5.2.) [107]. Kristallographische und röntgenographische Daten der Strukturverfeinerung des gemessenen Einkristalldatensatzes sind in Tabelle 5.3. dargestellt.



**Abb. 5.3.** Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_2$  Sodalith mit streng alternierend angeordneten  $\text{SiO}_4^{4-}$ - und  $\text{AlO}_4^{5-}$ -Tetraedern und statistisch verteilten  $\text{N}_3^-$  Anionen entlang der  $[111]$  Richtung.

**Tab. 5.1.** Atomkoordinaten der verfeinerten Struktur von  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_2$  Sodalith.

Atom	Multiplizität	x	y	z	U(eq)
Na1	0,331(5)	0,1755(2)	0,1755(2)	0,1755(2)	0,031(1)
Al1	0,250	0,25	0,0	0,5	0,011(1)
Si1	0,250	0,25	0,5	0,0	0,011(1)
O1	1,000	0,1394(2)	0,1499(2)	0,4399(3)	0,016(1)
N1	0,082(1)	0,0830(20)	0,0830(20)	0,0830(20)	0,055(9)
N2	0,165(2)	0,1330(30)	0,0	0,0	0,460(70)

Anisotrope Auslenkungsparameter

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Na1	0,030(1)	0,030(1)	0,030(1)	0,001(5)	0,001(5)	0,001(5)
Al1	0,0115(8)	0,0102(5)	0,0102(5)	0,000	0,000	0,000
Si1	0,0093(7)	0,01142(5)	0,01142(5)	0,000	0,000	0,000
O1	0,013(1)	0,016(1)	0,0169(9)	-0,0002(8)	-0,0003(8)	0,0039(8)
N1	0,055(8)	0,055(8)	0,055(8)	-0,017(7)	0,017(7)	0,017(7)
N2	0,01(9)	0,6(1)	0,7(2)	-0,5(1)	0,000	0,000



**Tab. 5.2.** Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verfeinerung von Na<sub>8</sub>[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Sodalith.

Abstände [pm]			Winkel [°]	
Na Koordination				
Na1	O1	3 x 236,6(3)		
Na1	N1	3 x 255,9(5)		
Na1	N2	3 x 222,4(5)		
SiO <sub>4</sub> Tetraeder				
Si1	O1	4 x 160,6(2)	O1-Si-O1	4 x 107,64(8)
			O1-Si-O1	2 x 113,2(1)
AlO <sub>4</sub> Tetraeder				
Al1	O1	4 x 172,8(1)	O1-Al-O1	4 x 108,61(7)
			O1-Al-O1	2 x 111,2(1)
			Si1-O1-Al1	138,8(1)
N Koordination				
N1	N2	2 x 112,8(1)	N1-N2-N1	134,25(14)

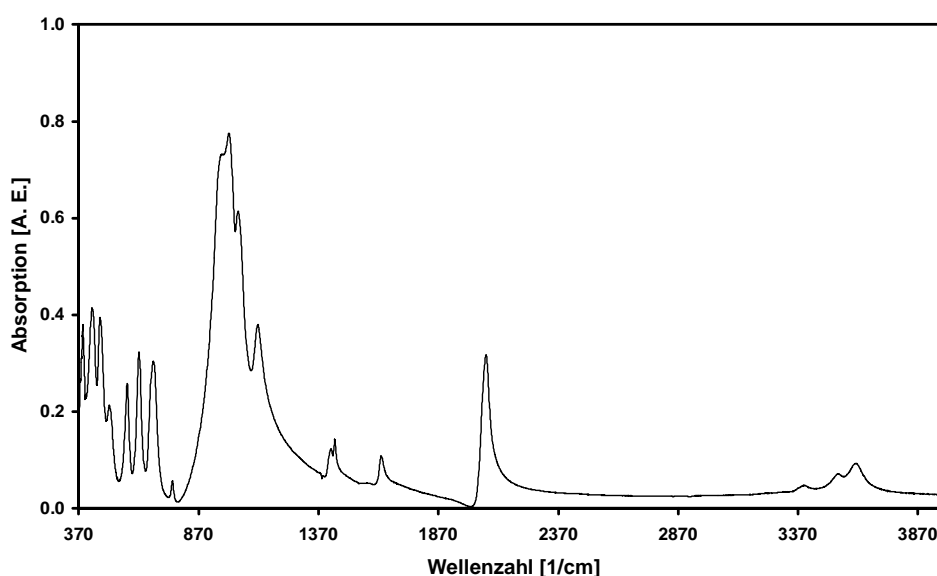
**Tab. 5.3.** Kristallographische und röntgenographische Daten von Na<sub>8</sub>[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Sodalith.

Formelgewicht [g/mol]	940,3
Kristallgröße [µm]	80 * 80 * 80
Kristallsystem, Raumgruppe	kubisch, P $\bar{4}3n$
a [pm]	882,9(1)
V [nm <sup>3</sup> ]	0,6882(1)
Formeleinheit/Zelle	1
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2,370
Meßtemperatur	293(2) K
F(000)	484
Diffraktometer	STOE IPDS
Strahlung, Wellenlänge [pm]	MoK $\alpha_1$ , $\lambda$ = 71,07
$\theta/2\theta$ Abtastung	6,52° bis 56,66°
Meßbereich hkl	$\pm 11, \pm 11, \pm 11$
Gemessene Reflexe	10532
Gemittelte Reflexe	294
Reflexe mit $F_o > 4s(F)$	221
Variable Parameter	27
Restwert	$R_1 = 0,030$
Gewichteter Restwert	$wR_2 = 0,0967$

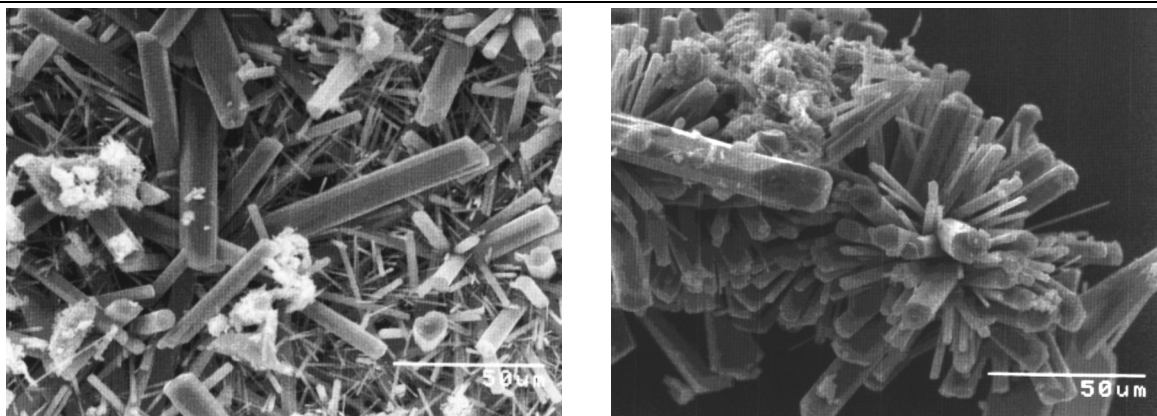
## 5.2. Einkristallsynthese und Charakterisierung von $\text{Na}_{7,6}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,6}(\text{H}_2\text{O})_2$ Cancrinit

Zur hydrothermalen Darstellung von  $\text{Na}_{7,6}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,6}(\text{H}_2\text{O})_2$  Cancrinit Einkristallen wurden 50 mg eines Gemisches aus gefällter Kieselsäure und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit 260 mg Natriumazid und einer vier molaren Natriumhydroxid Lösung in 100 mm langen Goldkapseln eingeschweißt. Die Umsetzung der Edukte zu Cancrinit Einkristallen mit hexagonal prismatischem Habitus gelang bei 673 K und 0,15 GPa für 168 h in "cold-seal-pressure"-Autoklaven. Die synthetisierten Einkristalle wurden nach Beendigung der Umsetzung mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 353 K für 48 h in einem Trockenschrank aufbereitet.

Die  $\text{Na}_{7,6}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,6}(\text{H}_2\text{O})_2$  Cancrinit Einkristalle wurden anschließend infrarotspektroskopisch mit der Kaliumbromid Methode charakterisiert. Das Infrarotspektrum in Abbildung 5.4. zeigt ausschließlich die Gerüstschwingungen der Cancrinitstruktur. Als eingebaute Gastmoleküle sind neben Carbonat bei  $1418\text{ cm}^{-1}$  [92] mit einer Aufspaltung der asymmetrischen Streckschwingung, hervorgerufen durch eine Symmetrieänderung des planaren Aufbaus des Moleküls [14], Wasser an Hand der Deformationsschwingungen bei  $1630\text{ cm}^{-1}$  sowie der Streckschwingungen im Spektralbereich von  $3500\text{ cm}^{-1}$  bis  $3600\text{ cm}^{-1}$  [92, 93] und Azid  $\text{N}_3^-$  mit Absorptionsbanden bei  $2070\text{ cm}^{-1}$  und  $3393\text{ cm}^{-1}$  [106] zu erkennen.



**Abb. 5.4.** Infrarotspektrum von  $\text{Na}_{7,6}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,6}(\text{H}_2\text{O})_2$  Cancrinit. Erkennbar sind die charakteristischen Gerüstschwingungen der Cancrinitstruktur als auch die Absorptionsbanden eingebauter Gastmoleküle.



**Abb. 5.5.** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Produkte der Cancrinit Einkristallsynthese bei 673 K und 0,15 GPa.

Mit der Guinier Methode wurden die hexagonalen Gitterparameter der einkristallinen Syntheseprodukte mit  $a = 1268,4(5)$  pm und  $c = 518,1(3)$  pm bestimmt. Laue-Aufnahmen zur Überprüfung der Kristallqualität wurden durchgeführt und anschließend ein  $30 \times 30 \times 200$  µm großer hexagonal prismatischer Einkristall für Messungen auf einem IPDS Einkristalldiffraktometer ausgewählt.

Die Struktur des  $\text{Na}_{7,6}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,6}(\text{H}_2\text{O})_2$  Cancrinit wurde mit den Programmen SHELXS-86 und SHELXL-93 zu einem  $R_1 = 0,024$  beziehungsweise  $wR_2 = 0,0614$  für 102 variable Parameter und 221 Strukturfaktoren ( $F_o > 4\sigma F_o$ ) in der Raumgruppe  $P6_3$  verfeinert. Die ermittelten Atomparameter, Atomabstände und Winkel der Kristallstruktur des  $\text{Na}_{7,6}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,6}(\text{H}_2\text{O})_2$  sind in Tabelle 5.6 und 5.7. zusammengetragen. Die dargestellten, ausgewählten Abstände und Winkel der Einkristallstrukturverfeinerung zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem von Jarchow [43, 44] vorgeschlagenen Strukturmodell des Cancrinit mit einer alternierend angeordneten Verteilung von  $\text{SiO}_4^{4-}$ - und  $\text{AlO}_4^{3-}$ -Tetraedern (Abb. 5.4.). Das Azid Anion  $\text{N}_3^-$  wurde im Kanal der Struktur über drei unterschiedlichen Höhen verteilt vorgefunden. Insgesamt konnten 1,6 Anionen lokalisiert werden, Wasser hingegen fand sich nicht im Kanal, sondern lediglich in den  $\epsilon$ -Käfigen der Struktur. Die N-N-N Winkel betragen  $162^\circ$  und weichen ebenfalls wie in der Kristallstruktur des  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_2$  Sodalith dargestellt von dem linearen Aufbau des  $\text{NaN}_3$  Moleküls ab [107]. Die im Infrarotspektrum zu erkennenden Absorptionsbanden des Carbonat weisen die Einlagerung dieses Moleküls in die Struktur des Azid Cancrinit nach. Die Berechnung des Einkristalldatensatzes ermöglichte hingegen keine eindeutige Lokalisierung der  $\text{CO}_3^{2-}$  Gruppe in den Kanälen, so daß auf Modellrechnungen mit Carbonatanteil verzichtet wurde.

Die zugehörigen kristallographischen und röntgenographischen Daten der Einkristallverfeinerung sind zusammenfassend in Tabelle 5.6. wiedergegeben.

**Tab. 5.4.** Atomkoordinaten der verfeinerten Struktur von Na<sub>7,6</sub>[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>1,6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> Cancrinit.

Atom	Multiplizität	x	y	z	U(eq)
Al1	1,000	0,0754(1)	0,4137(1)	0,25	0,008(1)
Si1	1,000	0,0830(1)	0,6710(1)	0,25	0,008(1)
O1	1,000	0,2027(1)	0,4041(1)	0,3316(3)	0,016(1)
O2	1,000	0,9739(1)	0,6485(1)	0,4450(3)	0,016(1)
O3	1,000	0,9599(1)	0,3189(1)	0,4626(1)	0,015(1)
O4	1,000	0,1174(1)	0,5654(1)	0,2713(4)	0,021(1)
Na1	0,288(3)	0,3333	0,6667	0,3718(6)	0,036(1)
O5H	0,343(7)	0,3140(30)	0,6900(30)	0,8130(20)	0,066(4)
Na2	0,976(4)	0,1369(1)	0,2772(1)	0,7152(3)	0,030(1)
N1	0,092(1)	0	0	0,8920(40)	0,027(3)
N2	0,092(1)	0	0	0,60310(50)	0,042(4)
N3	0,092(1)	0	0	0,7300(100)	0,096(8)
N4	0,138(2)	0,0720(20)	0,1150(20)	0,2040(60)	0,053(6)
N5	0,138(2)	0,1130(20)	0,0600(20)	0,5640(50)	0,096(8)
N6	0,138(2)	0,0290(30)	0,1060(20)	0,3400(6)	0,055(6)
N7	0,138(2)	0,0930(20)	0,0980(20)	0,4670(50)	0,053(5)

## Anisotrope Auslenkungsparameter

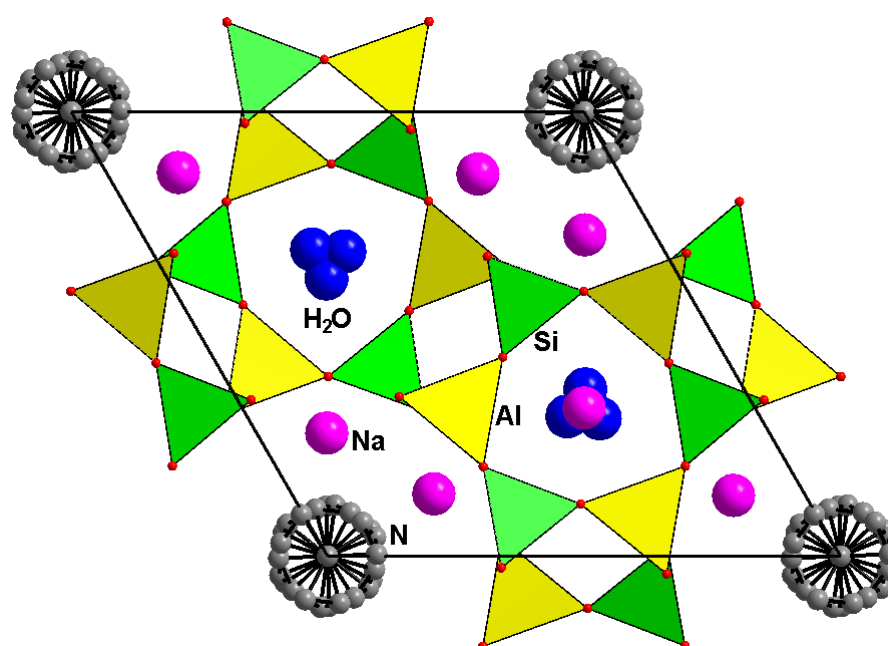
Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Al1	0,0076(2)	0,0096(2)	0,0069(2)	-0,0003(2)	-0,0005(3)	0,0045(1)
Si1	0,0068(2)	0,0074(2)	0,0072(2)	0,0006(2)	-0,0001(2)	0,0026(1)
O1	0,0128(6)	0,0243(7)	0,0129(8)	-0,0027(5)	-0,0011(5)	0,0115(6)
O2	0,0121(6)	0,0238(7)	0,0107(8)	0,0032(5)	0,0025(5)	0,0082(5)
O3	0,0135(6)	0,0194(7)	0,0077(8)	-0,0015(5)	0,0015(5)	0,0043(5)
O4	0,0215(6)	0,0129(5)	0,0307(8)	-0,0006(8)	-0,0050(8)	0,0112(5)
Na1	0,0201(8)	0,0201(8)	0,067(1)	0,00000	0,00000	0,0100(4)
O5H	0,07(1)	0,07(1)	0,045(5)	-0,009(5)	0,003(5)	0,034(3)
Na2	0,0242(5)	0,0450(6)	0,0280(7)	0,0041(5)	0,0018(4)	0,0230(4)

**Tab. 5.5.** Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Einkristallverfeinerung von Na<sub>7,6</sub>[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>1,6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> Cancrinit.

Abstände [pm]			Winkel [°]	
Na Koordination				
Na1	O1	3 x 289,6(2)		
Na1	O2	3 x 243,4(2)		
Na1	O5H	3 x 234,0(9)		
Na2	O1	1 x 243,4(2)		
Na2	O2	1 x 237,3(2)		
Na2	O3	1 x 238,2(2)		
Na2	O3	1 x 287,2(2)		
SiO <sub>4</sub> Tetraeder				
Si1	O1	1 x 161,3(1)	O1-Si1-O2	106,72(2)
Si1	O2	1 x 162,2(1)	O1-Si1-O3	107,50(9)
Si1	O3	1 x 161,7(2)	O1-Si1-O4	107,71(8)
Si1	O4	1 x 160,1(1)	O2-Si1-O3	107,37(8)
			O2-Si1-O4	111,96(9)
			O3-Si1-O4	111,9(1)
Durchschnitt		161,3(1)		108,86(6)
AlO <sub>4</sub> Tetraeder				
Al1	O1	1 x 173,4(1)	O1-Al1-O2	109,09(7)
Al1	O2	1 x 174,1(2)	O1-Al1-O3	106,71(8)
Al1	O3	1 x 174,8(2)	O1-Al1-O4	106,53(7)
Al1	O4	1 x 172,7(1)	O2-Al1-O3	105,93(7)
			O2-Al1-O4	111,96(9)
			O3-Al1-O4	114,41(9)
Durchschnitt		173,7(2)		109,11(8)
			Al1-O1-Si1	149,8(1)
			Al1-O2-Si1	136,8(1)
			Al1-O3-Si1	136,7(1)
			Al1-O4-Si1	149,8(1)
N Koordination				
N	N	2 x 127(2)	N1-N2-N1	162(1)

**Tab. 5.6.** Kristallographische und röntgenographische Daten von  $\text{Na}_{7,6}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,6}(\text{H}_2\text{O})_2$  Cancrinit.

Formelgewicht [g/mol]	958,7
Kristallgröße [ $\mu\text{m}$ ]	30 * 30 * 200
Kristallsystem, Raumgruppe	hexagonal, P $6_3$
Gitterparameter a [pm]	1270,3(2)
c [pm]	519,5(1)
V [ $\text{nm}^3$ ]	0,7260(2)
Formeleinheit/Zelle	1
Berechnete Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	2,247
Meßtemperatur	293(2) K
Diffraktometer	STOE IPDS
Strahlung, Wellenlänge [pm]	MoK $\alpha$ , $\lambda = 71,07$
$\theta/2\theta$ Abtastung	6,42° bis 56,40°
Meßbereich hkl	$\pm 16, \pm 16, \pm 16$
Gemessene Reflexe	9038
Gemittelte Reflexe	1185
Reflexe mit $F_o > 4s(F)$	221
Variable Parameter	102
Restwert	$R_1 = 0,024$
Gewichteter Restwert	$wR_2 = 0,0614$

**Abb. 5.6.** Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{Na}_{7,6}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,6}(\text{H}_2\text{O})_2$  Cancrinit mit statistischer Verteilung der  $\text{N}_3^-$  Gruppe parallel der c-Achse.

### 5.3. Synthesen unter milden hydrothermalen Bedingungen und Charakterisierung der Verbindungen

#### 5.3.1 Synthesen

Für die hydrothermale Darstellung polykristalliner Verbindungen im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{NaN}_3-\text{H}_2\text{O}$  unter autogenen Druckbedingungen wurden Kaolin und ein Solgel als Silizium/Aluminium-Quellen sowie Natriumazid als einzulagerndes Gastmolekül in 50 ml fassenden Teflon beschichteten Bergmann-Tölg-Stahlautoklaven in unterschiedlichen Einwaagen im Verlauf der Synthesearbeit eingesetzt (Tab. 5.7.). Die Molarität der Natriumhydroxid Lösung als auch die Synthesedauer von 96 h beziehungsweise von 240 h bei Temperaturen von 456 K sind als weitere Parameter der Darstellung variiert worden. Die lichtockerfarbenden Syntheseprodukte wurden mit destilliertem Wasser zur Entfernung anhaftender Natriumhydroxid Lösung behandelt und bei 353 K für 24 h in einem Trockenschrank zur Aufbereitung der nachfolgenden röntgenographischen und spektroskopischen Charakterisierung aufbewahrt.

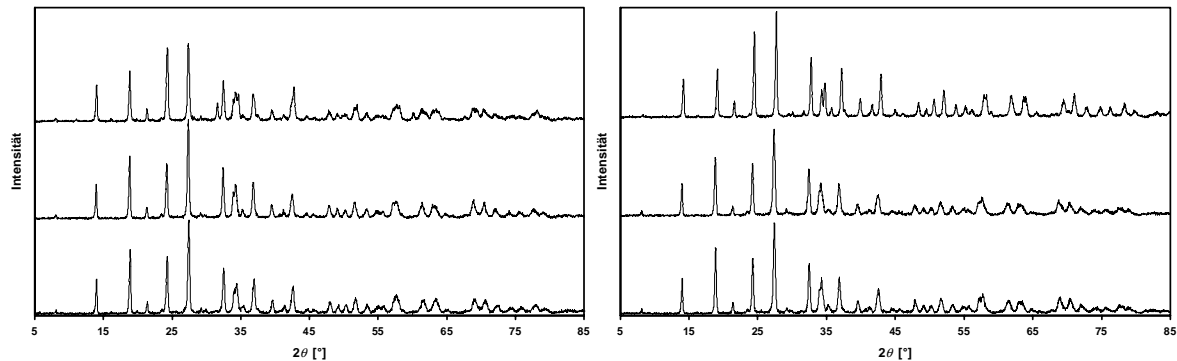
Zur Herstellung des Solgels wurden 20,17 g Wasserglas und 4,1 g Natriumaluminat in Wasser gelöst und beide Lösungen unter ständigem Rühren zusammengegeben. Durch die Zugabe einer Ammoniak Lösung ist anschließend ein basischer pH-Wert eingestellt worden. Die Trocknung des Solgels erfolgte in einem stufenweisen Prozeß bei Temperaturen von 313 K, 353 K und 393 K über einen Zeitraum von 80 h.

**Tab. 5.7.** Syntheseparameter im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{NaN}_3-\text{H}_2\text{O}$  (Synthesetemperatur  $T = 456 \text{ K}$ ).

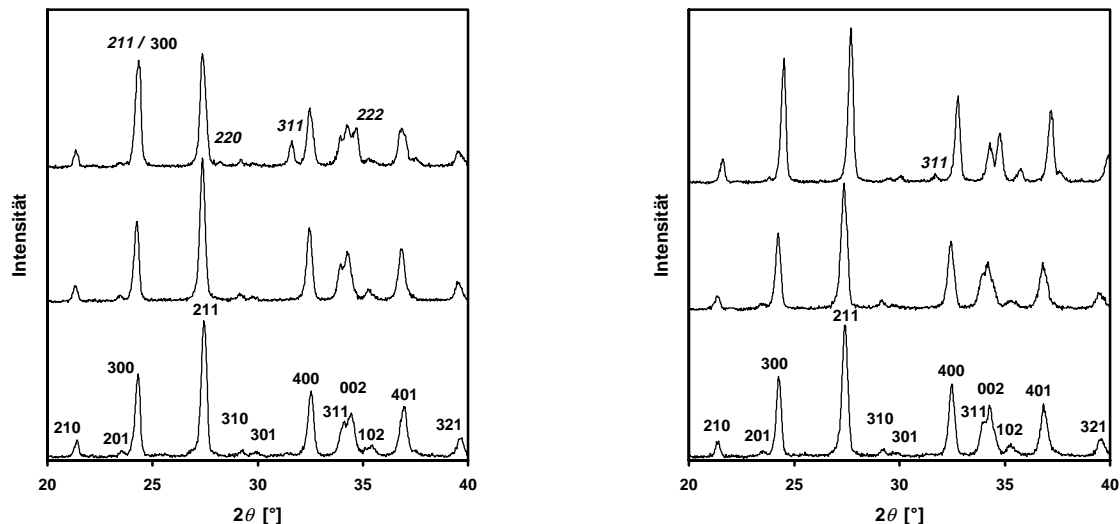
Nr.	Molarität [M]	Zeit [h]	Si/Al-Quelle [g]	$\text{NaN}_3$ [g]
1a, b, c	2, 4, 8	96	1,0 Kaolin	4,0
2a, b, c	2, 4, 8	240	1,0 Kaolin	4,0
3a, b	1	96	1,0 Kaolin	4,0
4a, b	16	240	1,0 Kaolin	4,0
5a, b c, d	2, 4, 8, 16	96	1,0 Kaolin	0,5
6a, b	2, 8	96	1,0 Solgel	4,0
7a	16	96	1,0 Solgel	0,5

## 5.3.2. Röntgenpulverdiffraktometrie

Abbildung 5.7. stellt Pulverdiffraktogramme der Synthesen im Winkelbereich von  $5^\circ$  bis  $85^\circ 2\theta$  dar. Entsprechend Tabelle 5.8. wurden 1 g Kaolin und 4 g Natriumazid als Edukte der Synthese eingesetzt und bei 456 K für 96 h und 240 h mit einer 2-, 4- und 8-molaren Natriumhydroxid Lösung umgesetzt.



**Abb. 5.7.** Pulverdiffraktogramme der Produkte der hydrothermalen Umsetzung von Kaolin mit einer 2-, 4- und 8-molaren Natriumhydroxid Lösung (von unten nach oben) bei 456 K und einer Synthesedauer von 96 h (links) beziehungsweise 240 h (rechts) im Winkelbereich von  $5^\circ$  bis  $85^\circ 2\theta$ .



**Abb. 5.8.** Indizierte Pulverdiffraktogramme im Winkelbereich zwischen  $20^\circ$  und  $40^\circ 2\theta$  der in Abbildung 5.7. beschriebenen Synthesen mit einer 2-, 4- und 8-molaren Natriumhydroxid Lösung (von unten nach oben) bei 456 K für 96 h (links) und 240 h (rechts). Die Interferenzlagen des Sodalith sind zur Unterscheidung von Cancrinit mit kursiven Indizes markiert.

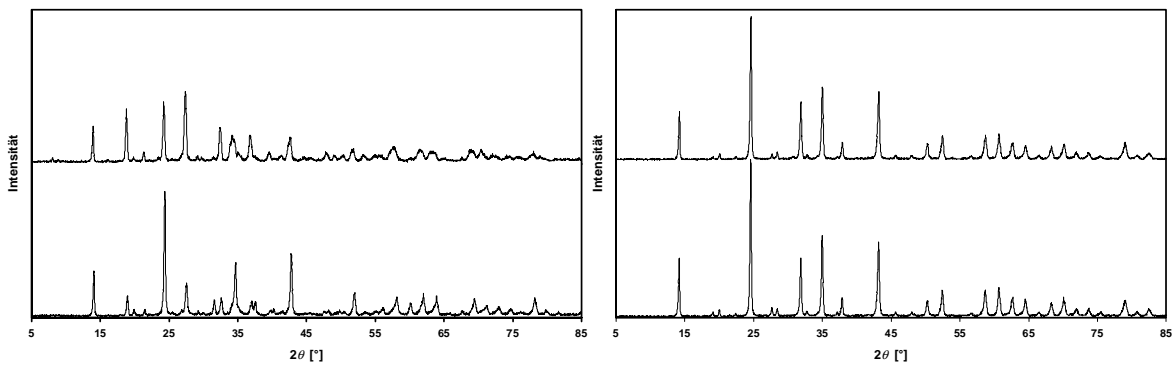


Die Indizierung der Produkte der niedrig molaren Ansätze mit einer 2- und 4-molaren Mutterlauge zeigt unabhängig von der Synthesetemperatur und der -zeit ausschließlich Cancrinit als Produkt. Die Betrachtung der Pulverdiffraktogramme der hydrothermalen Umsetzung mit einer 8-molaren Natriumhydroxid Lösung ergibt hingegen neben den beschriebenen Reflexlagen des Cancrinit als zweite Phase Sodalith an Hand der zusätzlich auftretenden Interferenzlinien bei  $31,38^\circ$  und  $34,64^\circ$   $2\theta$  (Abb. 5.8. links) beziehungsweise  $31,46^\circ$   $2\theta$  (Abb. 5.8. rechts). Zudem zeigt sich in Abbildung 5.8. links eine Zunahme der Intensität der Interferenzlinie bei  $24,16^\circ$   $2\theta$  mit steigender Molarität der Natriumhydroxid Lösung (Abb. 5.8. links). Diese Änderung in der Intensität kann durch den Anstieg des Anteils an Sodalith in dem entsprechenden Produkt und der Zunahme der mit dem (300)-Cancrinitreflex zusammenfallenden (211)-Sodalithinterferenzlinie erklärt werden. Tabelle 5.9. faßt die aus den Pulverdiffraktogrammen für Cancrinit ermittelten Gitterparameter der beschriebenen hydrothermalen Synthesen zusammen.

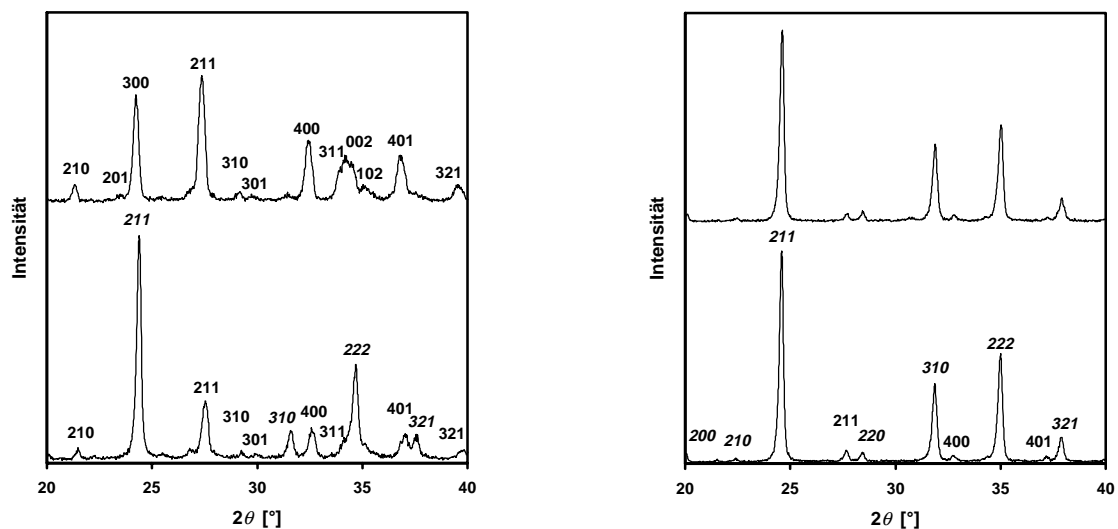
**Tab. 5.8.** Ermittelte Gitterparameter der in Abb. 5.7. und 5.8. dargestellten Diffraktogramme von Cancrinit.

Synthese	a [pm]	c [pm]	Volumen [ $\text{nm}^3$ ]
2M4d 459 K	1274,9(8)	522,8(3)	0,7359(8)
4M4d 459 K	1274,2(4)	510,6(9)	0,7181(3)
8M4d 459 K	1282,2(1)	526,4(6)	0,7495(1)
2M10d 459 K	1275,0(3)	520,5(8)	0,7323(18)
4M10d 459 K	1280,0(9)	525,5(3)	0,7456(10)
8M10d 459 K	1272,8(5)	521,0(1)	0,7310(5)

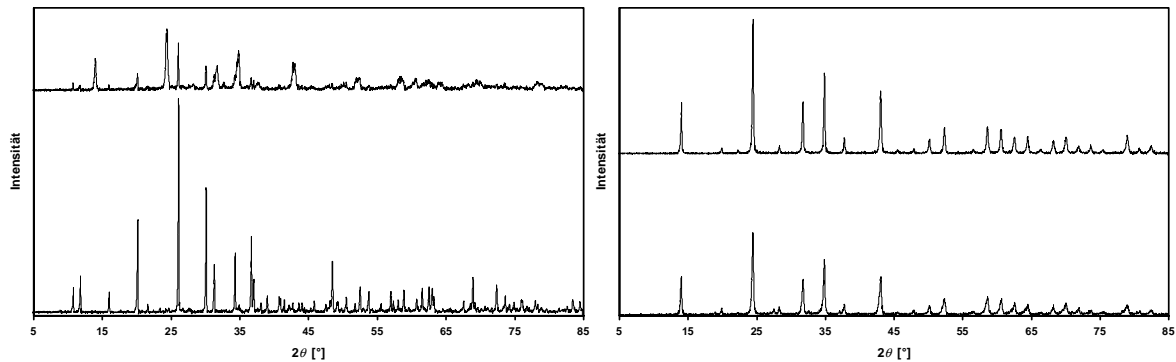
Weitere Synthesen sind mit einer 1- beziehungsweise einer 16-molaren Natriumhydroxid Lösung bei 456 K und einer Synthesedauer von 96 h und 240 h durchgeführt worden. Die qualitative Analyse der Pulverdiffraktogramme der polykristallinen Produkte in Abbildung 5.9. und 5.10. ergibt im Fall der 96 h dauernden Umsetzung des Kaolin mit einer 1-molaren Mutterlauge (Abb. 5.10. links) ein Phasengemisch aus Cancrinit und Sodalith. Die Verlängerung der Umsatzzeit auf 240 h zeigt im Gegensatz hierzu ausschließlich Cancrinit. Die Erhöhung der Molarität der Natriumhydroxid Lösung (Abb. 5.10. rechts) weist unabhängig von der Umsatzzeit Sodalith als Hauptphasenbestandteil der Produkte der Syntheseansätze mit einem geringen Phasenanteil von Cancrinit an Hand der zugehörigen (211), (400) und (401)-Interferenzlinien auf (Abb. 5.11. rechts). Tabelle 5.9. faßt die berechneten Gitterparameter von Sodalith und Cancrinit zusammen.



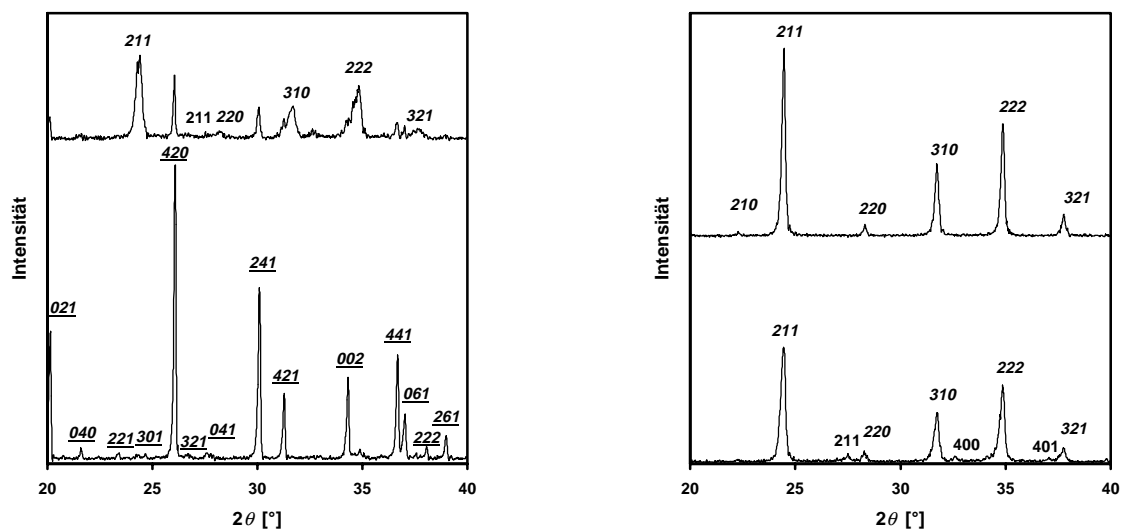
**Abb. 5.9.** Pulverdiffraktogramme der Produkte der hydrothermalen Umsetzung von Kaolin mit einer 1- (links) und einer 16-molaren (rechts) Natriumhydroxid Lösung bei 456 K und einer Syntheszeit von 96 h (unten) beziehungsweise 240 h (oben).



Eine Reduktion der Einwaage des Gastmoleküls  $\text{N}_3^-$  auf 0,5 g bei gleichbleibender Einwaage des Kaolin als Silizium/Aluminium Quelle führte bei variierender Molarität der Natriumhydroxid Lösung von 2, 4, 8 und 16 Mol zur Bildung einer weiteren, bisher im Rahmen dieser Arbeit noch nicht beschriebenen Phase. Abbildung 5.11. stellt die Beugungsdiagramme der hydrothermalen Umsetzung bei einer Synthesetemperatur von 456 K und einer –zeit von 96 h zusammen.



**Abb. 5.11.** Pulverdiffraktogramme der Produkte der hydrothermalen Umsetzung von Kaolin mit einer 2-, 4- (links, unten und oben) und einer 8- und 16-molaren (rechts, unten und oben) Natriumhydroxid Lösung bei 456 K, einer Einwaage von 0,5 g Natriumazid und einer



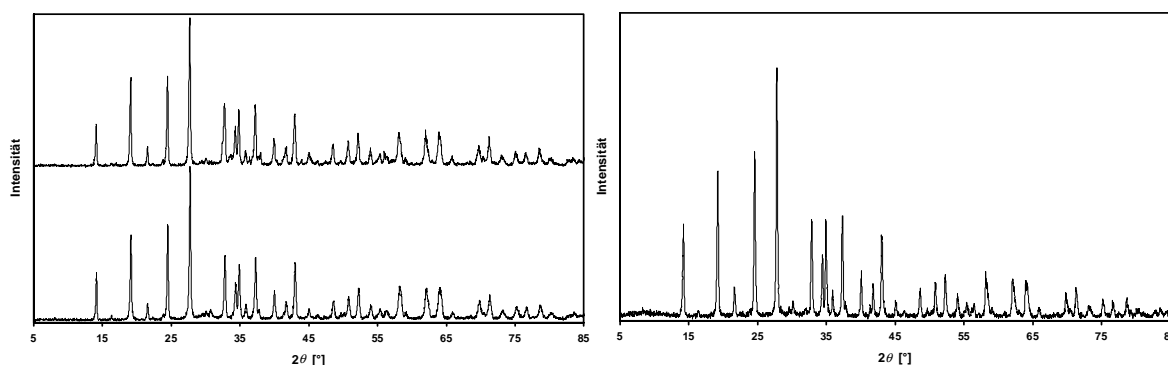
**Abb. 5.12.** Indizierte Pulverdiffraktogramme der in Abbildung 5.11. beschriebenen Synthesen bei 456 K für 96 h mit einer 2-, 4- (links) und einer 8-, 16-molaren Natriumhydroxid Lösung im Winkelbereich zwischen  $20^\circ$  und  $40^\circ$   $2\theta$ . Die Interferenzlagen des Sodalith sind zur Unterscheidung von Cancrinit mit kursiven Indizes markiert, die des Zeolith kursiv markiert und unterstrichen.

Aus den niedrig molaren Ansätzen (Abb. 5.11. links und 5.12. links) resultiert im Fall der 2-molaren Natriumhydroxid Lösung ausschließlich ein orthorombischer Zeolith der Zusammensetzung  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]6(\text{H}_2\text{O})_2$  (ICDD 44/50). Die Erhöhung auf eine 4- und 8-molare Mutterlauge weist hingegen auf die Koexistenz des Zeoliths mit Sodalith und Cancrinit hin. Man beobachtet die (211), (200), (310), (222) und (321)-Interferenzlagen des Sodaliths beziehungsweise die intensitätsschwache (211)-Cancrinitreflexlage. Aus der 16-molaren Umsetzung resultiert schließlich Sodalith mit den in Abbildung 5.14. rechts indizierten Intensitätslagen im Winkelbereich zwischen  $20^\circ$  und  $40^\circ$   $2\theta$ . Resultierende Gitterparameter der aluminosilikatischen Verbindungen sind in Tabelle 5.10. dargestellt.

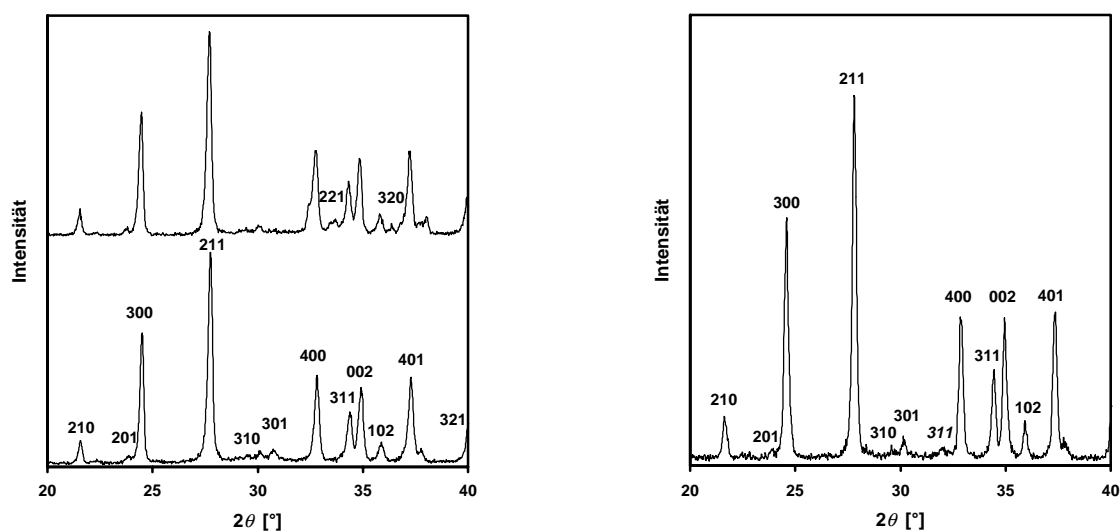
**Tab. 5.10.** Ermittelte Gitterparameter der in Abb. 5.11. und 5.12. dargestellten Diffraktogramme von Zeolith beziehungsweise Sodalith.

Synthese	a [pm]	b [pm]	c [pm]	Volumen [ $\text{nm}^3$ ]
1g0,5g2m198°C4d	1498,4(7)	1601,4(6)	536,1(9)	1,2863(6)
1g0,5g4m198°C4d	886,7(16)			0,6972(21)
1g0,5g8m198°C4d	873,0(6)			0,6653(8)
1g0,5g16m198°C4d	890,61(8)			0,7064(1)

Abschließende hydrothermale Synthesen mit 1 g des getrockneten Gels und 4 g  $\text{NaN}_3$  mit einer 2- und 8-molaren beziehungsweise 0,5 g  $\text{NaN}_3$  mit einer 16-molaren Natriumhydroxid Lösung (Abb. 5.13. und 5.14.) bei 456 K erbrachten als Ergebnis der röntgenographischen Charakterisierung in allen drei Umsetzungen Cancrinit als Produkt hoher Kristallinität, wie die Auflösung der (311)- und (002)-Reflexe zeigen, mit geringem Anteil an Sodalith gemäß des (311)-Reflexes bei  $31,84^\circ$   $2\theta$  im Fall der 16-molaren Synthese (Abb. 5.14. rechts) mit den in Tabelle 5.12. zusammengefaßten Gitterparametern.



**Abb. 5.13.** Pulverdiffraktogramme der Produkte der hydrothermalen Umsetzung des Solgels mit einer 2-, 8- (links, unten und oben) und einer 16-molaren (rechts) Natriumhydroxid Lösung bei 456 K und einer Synthesezeit von 96 h.



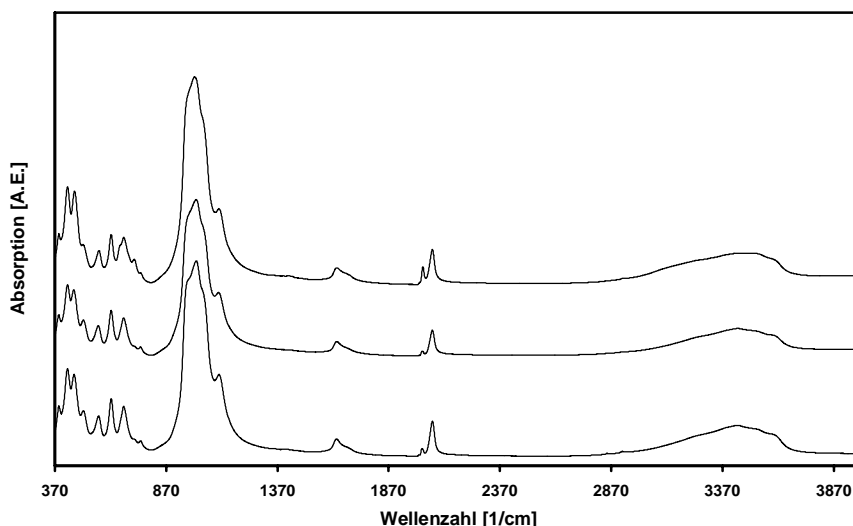
**Abb. 5.14.** Indizierte Pulverdiffraktogramme der in Abbildung 5.13. beschriebenen Synthesen des Solgels und einer 2-, 8- (links, unten und oben) und einer 16-molaren (rechts) Natriumhydroxid Lösung bei 456 K und einer Synthesezeit von 96 h im Winkelbereich zwischen  $20^\circ$  und  $40^\circ$   $2\theta$ . Die Interferenzlagen des Sodalith sind mit kursiven Indizes markiert.

**Tab. 5.11.** Ermittelte Gitterparameter der in Abb. 5.13. und 5.14. dargestellten Diffraktogramme von Cancrinit.

Synthese	a [pm]	c [pm]	Volumen [ $\text{nm}^3$ ]
S22m	1266,3(8)	516,1(3)	0,7167(8)
S28m	1266,6(23)	517,1(5)	0,7184(20)
S216m	1266,5(3)	516,62(9)	0,7177(3)

## 5.3.3. Infrarotspektroskopie

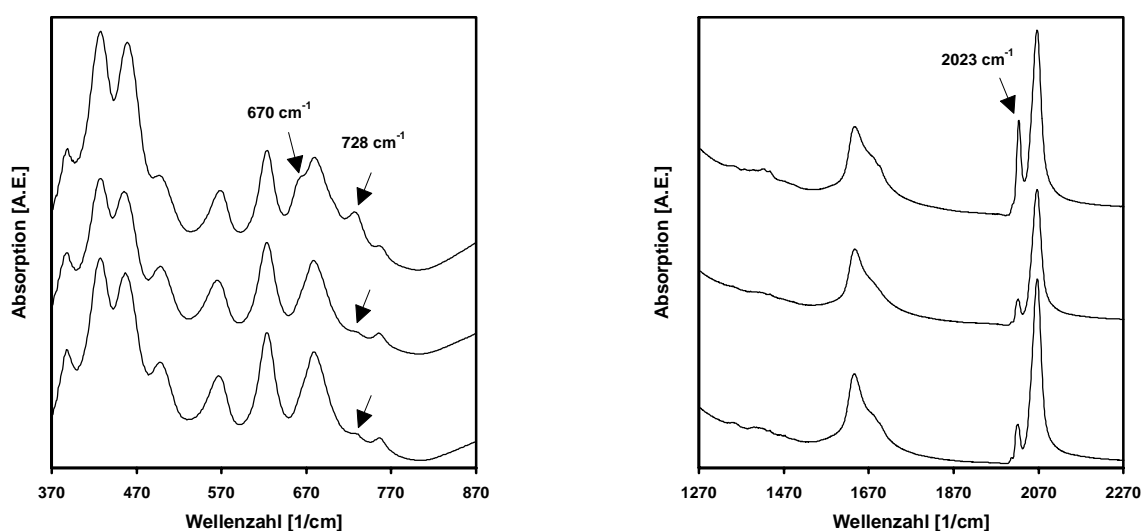
Das einzulagernde Anion  $\text{N}_3^-$  ist durch seine Deformationsschwingungen  $\delta$  bei  $680\text{ cm}^{-1}$ , den symmetrischen Streckschwingungen  $\nu_s$  im Wellenzahlenbereich von  $1180\text{ cm}^{-1}$  bis  $1340\text{ cm}^{-1}$  und durch seine intensitätsstarken asymmetrischen Streckschwingungen  $\nu_{as}$  bei  $2106\text{ cm}^{-1}$  bis  $2128\text{ cm}^{-1}$  gekennzeichnet [106]. Abbildung 5.15. und 5.16. beziehungsweise 5.17. und 5.18. stellen Infrarotspektren der Produkte der hydrothermalen Umsetzungen von Kaolin und Natriumazid mit Einwaagen von 1 g beziehungsweise 4 g mit einer 2-, 4- und 8-molaren Natriumhydroxid Lösung bei Synthesetemperaturen von 456 K und -zeiten von 96 h und 240 h dar. Der Bereich der Gerüstschwingungen von  $370\text{ cm}^{-1}$  bis  $870\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 5.15. links und 5.16. links) zeigt in den drei dargestellten Spektren die charakteristischen Cancrinit Schwingungsmoden neben einer intensitätsschwächeren Absorptionsbande bei  $728\text{ cm}^{-1}$  (siehe Pfeil in Abb. 5.16. links), die der symmetrischen Streckschwingung  $\nu_3$  der Sodalithstruktur zugeordnet werden kann und im folgenden eine Zunahme der Intensität proportional zur Molarität der Natriumhydroxid Lösung erfährt. Mit der beschriebenen Intensitätszunahme dieser Absorptionsbande geht gleichzeitig die Ausprägung einer intensitätsschwachen Schulter, die als  $\nu_1$  Mode der symmetrischen Streckschwingungen der Sodalithstruktur beschrieben werden kann, bei  $670\text{ cm}^{-1}$  einher.



**Abb. 5.15.** Infrarotspektren der Produkte der hydrothermalen Umsetzung von Kaolin mit einer 2-, 4- und 8-molaren Natriumhydroxid Lösung (von unten nach oben) bei 456 K und einer Synthesezeit von 96 h.

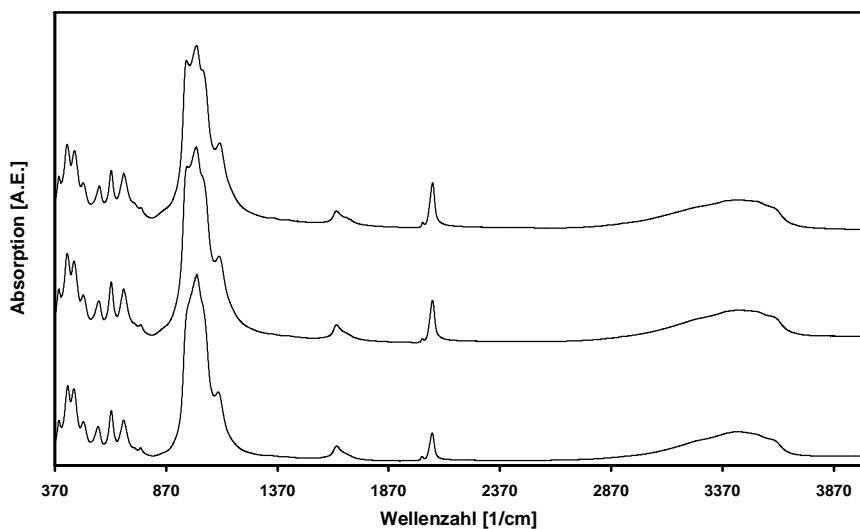
Neben diesen Modifikationen in den symmetrischen Streckschwingungen tritt darüber hinaus eine Reduktion der Absorptionsbandenintensitäten in den Deformationsschwingungen bei  $390\text{ cm}^{-1}$  beziehungsweise  $498\text{ cm}^{-1}$  der Cancrinitstruktur mit gleichzeitiger Zunahme der Sodalith Schwingungsbanden bei  $426\text{ cm}^{-1}$  und  $461\text{ cm}^{-1}$  entsprechend der Änderungen der Phasenzusammensetzung auf.

Aufgrund der zu beobachtenden Absorptionsbanden sind  $\text{CO}_3^{2-}$  Anionen, Wassermoleküle [92, 93] als auch Azid Anionen an Hand der asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_{\text{as}}$  [106] bei  $2006\text{ cm}^{-1}$ ,  $2023\text{ cm}^{-1}$  und  $2067\text{ cm}^{-1}$  als Gastmoleküle der Struktur zu erkennen.

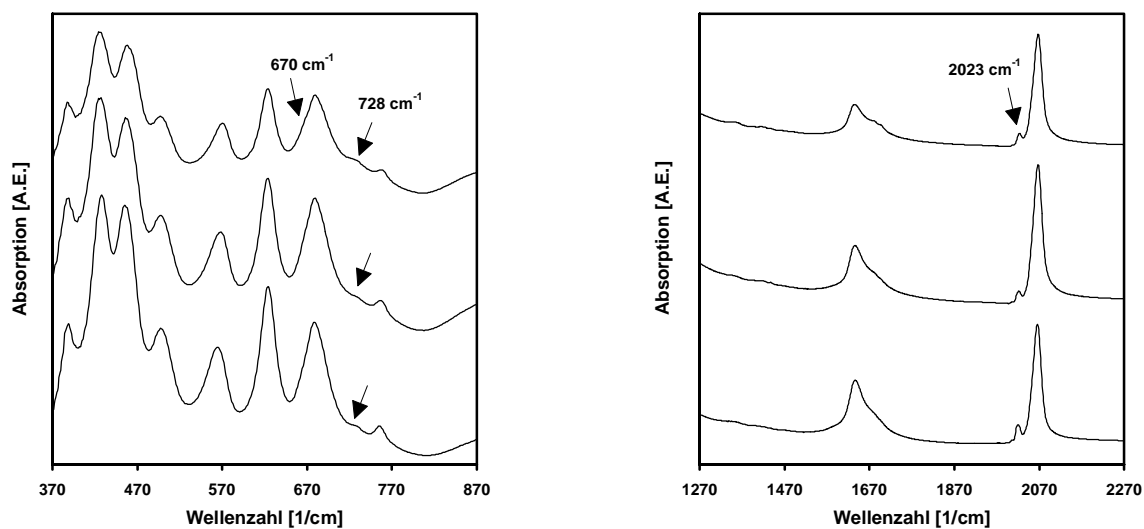


**Abb. 5.16.** Infrarotspektren der in Abbildung 5.15. dargestellten Syntheseprodukte im Bereich der Gerüst- (links) und im Bereich der Gastmolekülschwingungen (rechts) (Pfeile siehe Text).

In Abhängigkeit zur Molarität der Natriumhydroxid Lösung und der Phasenzusammensetzung Cancrinit/Sodalith lassen sich in den Synthesereihen Änderungen in den Intensitäten der  $\text{N}_3^-$  Moden (Abb. 5.16. rechts und 5.18. rechts) beobachten. Mit Zunahme des Anteils an Sodalith kann ein deutlicher Intensitätsanstieg der Schwingungsbande bei  $2023\text{ cm}^{-1}$  aus den Spektren abgelesen werden (siehe Pfeil Abb. 5.16. rechts und Abb. 5.18. rechts). Die Deformationsschwingungen des Wassers bei  $1630\text{ cm}^{-1}$  weisen darüber hinaus eine Schulter zu höheren Wellenzahlen auf und können mit dem Auftreten von Verzerrungen der H-O-H Winkel in den eingelagerten Wassermolekülen erklärt werden [96].



**Abb. 5.17.** Infrarotspektren der Produkte der hydrothermalen Umsetzung von Kaolin mit einer 2-, 4- und 8-molaren Natriumhydroxid Lösung (von unten nach oben) bei 456 K und einer Syntheszeit von 240 h.

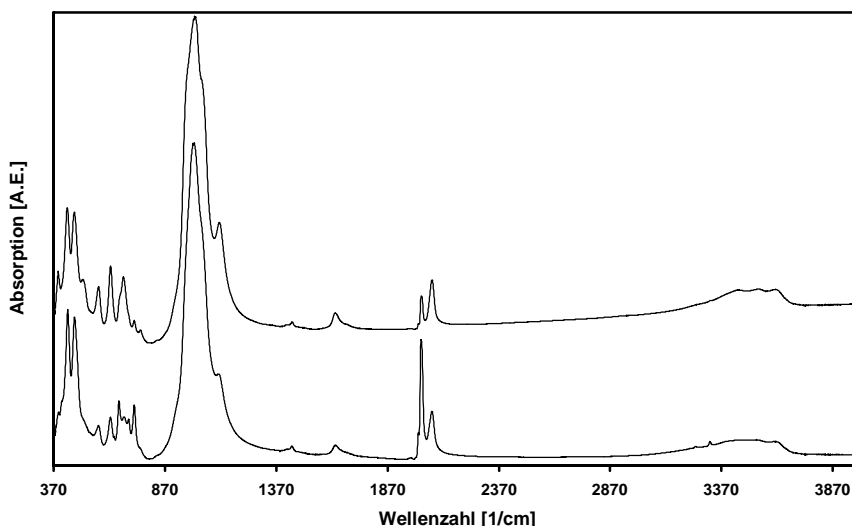


**Abb. 5.18.** Infrarotspektren der in Abbildung 5.17. dargestellten Syntheseprodukte im Bereich der Gerüst- (links) und im Bereich der Gastmolekülschwingungen (rechts) (Pfeile siehe Text).

Die weiterführende Untersuchung der Kokristallisation von Cancrinit und Sodalith erfolgte durch Einsatz nur noch einer 1-molaren Natriumhydroxid Lösung. Die vergleichende Gegenüberstellung der Infrarotspektren der Produkte der hydrothermalen Umsetzungen von 1 g Kaolin und 4 g Natriumazid als Edukte der Synthese mit einer 1- und 16-molaren

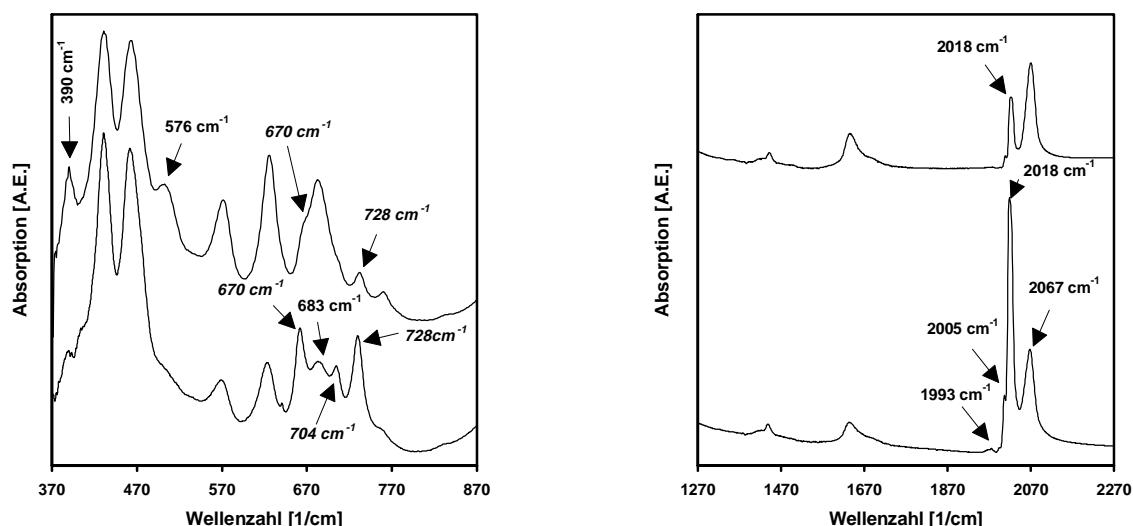


Natriumhydroxid Lösung bei 456 K in Abbildung 5.19. und 5.20. beziehungsweise 5.21. und 5.22. zeigt die Zusammensetzung Cancrinit und Sodalith an Hand der beobachtbaren Gerüstschwingungen.



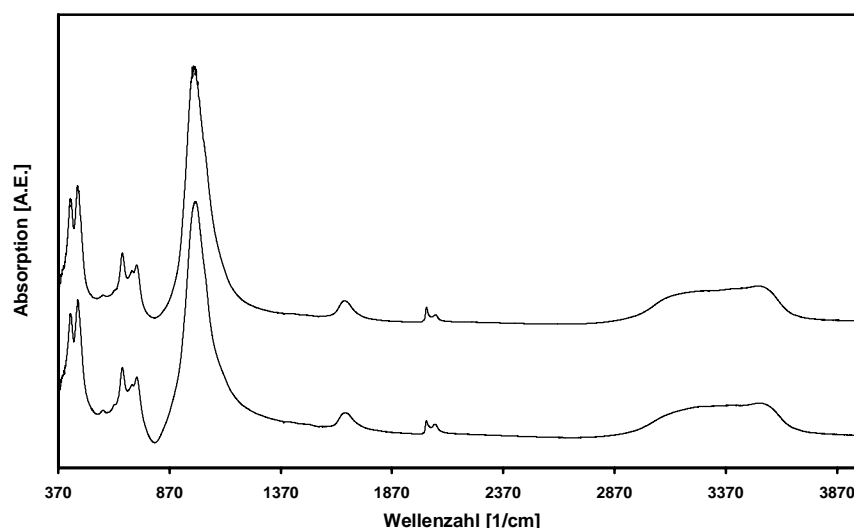
**Abb. 5.19.** Infrarotspektren der Produkte der hydrothermalen Umsetzung von Kaolin mit einer 1-molaren Natriumhydroxid Lösung bei 456 K und einer Syntheszeit von 96 h (unten) und 240 h (oben).

Die charakteristische Tripletstruktur der symmetrischen Streckschwingungen  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  der Sodalithstruktur bei  $670\text{ cm}^{-1}$ ,  $704\text{ cm}^{-1}$  und  $728\text{ cm}^{-1}$  als auch die symmetrischen Streckschwingungen des Cancrinit, dessen Bandenposition bei  $683\text{ cm}^{-1}$  eine Überschneidung im Spektralbereich der beschriebenen Tripletstruktur aufweist, sind bei der 96 h dauernden niedrig molaren Synthese deutlich zu erkennen (Abb. 5.20. links). Die dem Sodalith zugeordneten Gerüstschwingungen treten bei Erhöhung der Umsetzungszeit auf 240 h deutlich zurück und können im Fall für  $\nu_1$  und  $\nu_2$  nur noch als Schulter der Cancrinit Streckschwingung bei  $683\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Lediglich  $\nu_3$  bleibt bei  $728\text{ cm}^{-1}$  als gesonderte Gerüstschwingung erhalten. Entsprechend den Beobachtungen der symmetrischen Streckschwingungen ergeben sich parallel Änderungen für den Bereich der Deformationsschwingungen und der asymmetrischen Streckschwingungen der alumosilikatischen Struktur. Die Deformationsschwingungen zwischen  $370\text{ cm}^{-1}$  und  $500\text{ cm}^{-1}$  selbst weisen einhergehend mit dem Verschwinden der Tripletstruktur eine Zunahme der Intensitäten der Cancrinit charakteristischen Schwingungen bei  $390\text{ cm}^{-1}$  und  $576\text{ cm}^{-1}$  auf.



**Abb. 5.20.** Infrarotspektren der in Abbildung 5.19. dargestellten Syntheseprodukte im Bereich der Gerüst- (links) und im Bereich der Gastmolekülschwingungen (rechts) (Pfeile siehe Text).

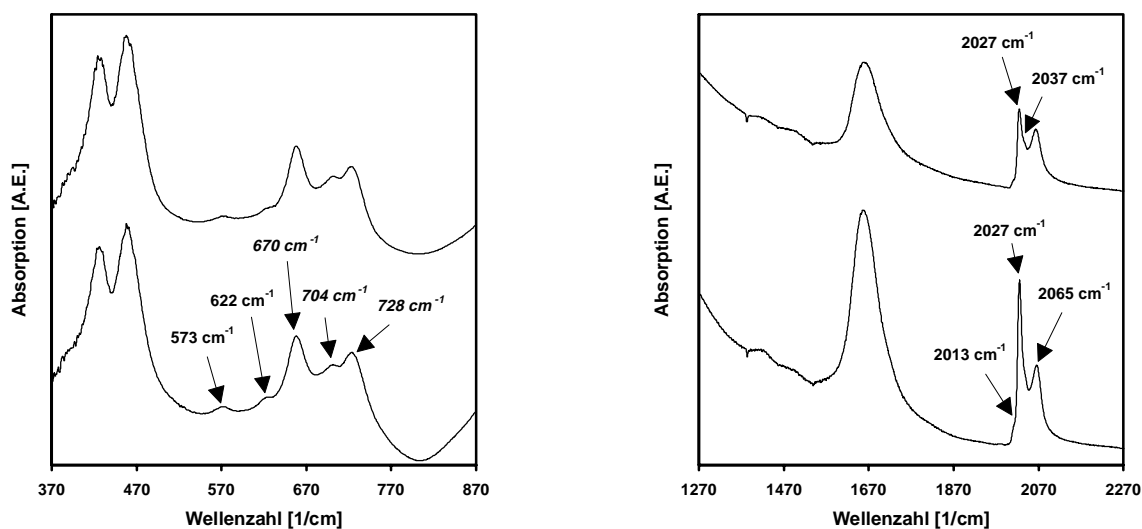
Die Betrachtung der Absorptionsbanden der Gastmoleküle (Abb. 5.20. rechts) zeigt die Einlagerung von  $\text{CO}_3^{2-}$  Anionen, von Wassermolekülen mit einer bereits beschriebenen Schulter zu höheren Wellenzahlen und den Einbau der Azid Anionen  $\text{N}_3^-$  bei 2005  $\text{cm}^{-1}$ , 2018  $\text{cm}^{-1}$  und 2067  $\text{cm}^{-1}$  mit einer vorgelagerten intensitätsschwachen Absorptionsbande bei 1993  $\text{cm}^{-1}$ . Gemäß der Phasenzusammensetzung kann eine Änderung der Intensitätsverhältnisse der  $\text{N}_3^-$  Banden beobachtet werden.



**Abb. 5.21.** Infrarotspektren der Produkte der hydrothermalen Umsetzung von Kaolin mit einer 16-molaren Natriumhydroxid Lösung bei 456 K und einer Syntheszeit von 96 h (unten) und 240 h (oben).

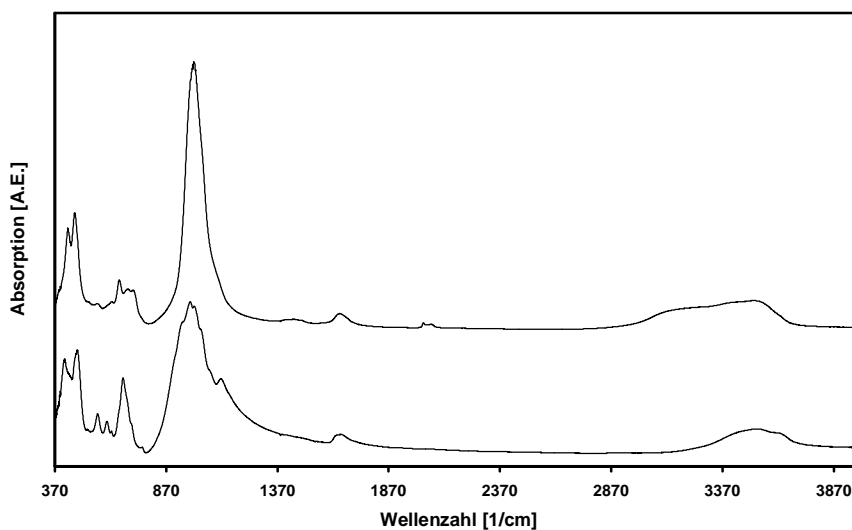
Die Auswertung der auftretenden Gerüstschwingungen in den Produkten der 16-molaren Umsetzungen (Abb. 5.21. und 5.22.) lassen Sodalith mit seiner charakteristischen Tripletstruktur der  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  Moden im Bereich der symmetrischen Streckschwingungen bei  $670\text{ cm}^{-1}$ ,  $704\text{ cm}^{-1}$  und  $728\text{ cm}^{-1}$  sowie die Sodalith typischen Deformations- und asymmetrischen Streckschwingungen im Bereich zwischen  $370\text{ cm}^{-1}$  und  $500\text{ cm}^{-1}$  beziehungsweise  $870\text{ cm}^{-1}$  und  $1370\text{ cm}^{-1}$  in beiden Infrarotspektren erkennen.

Zusätzlich zu beobachtende Absorptionsbanden im Bereich der symmetrischen Streckschwingungen bei  $573\text{ cm}^{-1}$  und  $622\text{ cm}^{-1}$  können den entsprechenden Schwingungsbanden der Cancrinitstruktur als zweite, untergeordnete Phasen zugeschrieben werden.



**Abb. 5.22.** Infrarotspektren der in Abbildung 5.21. dargestellten Syntheseprodukte im Bereich der Gerüst- (links) und im Bereich der Gastmolekülschwingungen (rechts) (Pfeile siehe Text).

Die Absorptionsbanden der  $\text{N}_3^-$  Anionen bei  $2013\text{ cm}^{-1}$ ,  $2027\text{ cm}^{-1}$ , als intensivitätsstärkste Lage, und  $2065\text{ cm}^{-1}$  lassen bei einer Verlängerung der Syntheszeit auf 240 h eine Änderung in den Intensitätsverhältnisse verbunden mit einer Reduktion der Schwingungsbande bei  $2027\text{ cm}^{-1}$  sowie die Ausprägung einer Schulter bei  $2037\text{ cm}^{-1}$  in der genannten intensivitätsstärksten Absorptionsbande des Azid in dieser hydrothermalen Umsetzung beobachten (Abb. 5.22. rechts). Ein abschließender Vergleich der Deformationsschwingungen der Wassermoleküle mit vorangegangenen Spektren zeigt hingegen eine fehlende Ausprägung einer Schulter.

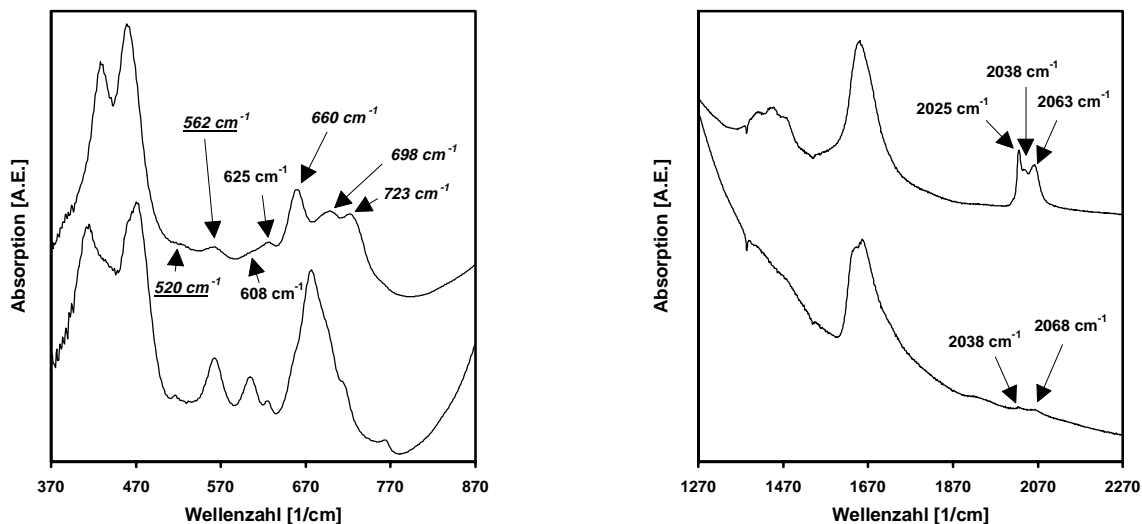


**Abb. 5.23.** Infrarotspektren der Produkte der hydrothermalen Umsetzung von Kaolin mit einer 2- (unten) und einer 4-molaren (oben) Natriumhydroxid Lösung bei 456 K, einer Einwaage von 0,5 g Natriumazid und einer Synthesezeit von 96 h.

Die Infrarotspektren der Produkte mit einer Reduzierung der Einwaage des Natriumazid auf 0,5 g bei anschließend 96 h dauernder Umsetzung bei 456 K mit modifizierten Molaritäten einer 2-, 4-, 8- und 16-molaren Natriumhydroxid Lösung und 1 g Kaolin sind in den Abbildung 5.23. und 5.24. beziehungsweise 5.25. und 5.26. zusammengefaßt und dargestellt.

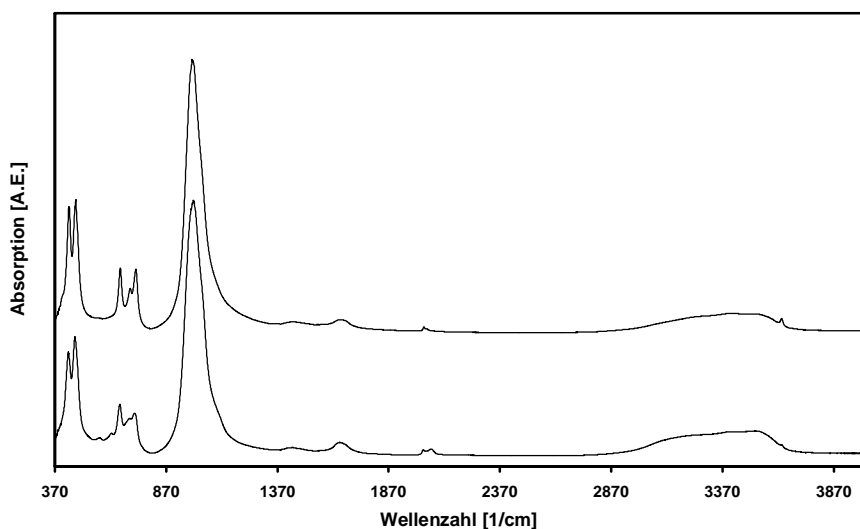
Aus den Infrarotspektren der 2- und 4-molaren Synthese sind entsprechend der röntgenographischen Beschreibung Schwingungsbanden des orthorhombischen Zeolith abzulesen (Abb. 5.24. links). Darüber hinaus zeigt sich im Fall der 4-molaren Synthese im Bereich der symmetrischen Gerüstschwingungen der alumosilikatischen Strukturen die für Sodalith charakteristischen Absorptionsbanden  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  bei  $660\text{ cm}^{-1}$ ,  $698\text{ cm}^{-1}$  und  $723\text{ cm}^{-1}$  sowie bei  $625\text{ cm}^{-1}$  für Cancrinit neben drei der Zeolithphase zuordbaren Schwingungsbanden bei  $520\text{ cm}^{-1}$ ,  $562\text{ cm}^{-1}$  und  $608\text{ cm}^{-1}$ .

Die Betrachtung der Absorptionsbanden der Gastmoleküle der alumosilikatischen Strukturen im Spektralbereich ab  $1300\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 5.24. rechts) weist für die niedrig molare Umsetzung eine breite Bande der durch die Einlagerung der Carbonat Anionen hervorgerufenen Streckschwingungen  $\nu_{\text{as}}$ , der durch den Einbau von Wassermolekülen erzeugten Deformationsschwingung  $\delta$  als auch zwei intensitätsschwache Banden der asymmetrischen Streckschwingungen  $\nu_{\text{as}}$  der Azid Anionen bei  $2024\text{ cm}^{-1}$  und  $2063\text{ cm}^{-1}$  auf.



**Abb. 5.24.** Infrarotspektren der in Abbildung 5.23. dargestellten Syntheseprodukte im Bereich der Gerüst- (links) und im Bereich der Gastmolekülschwingungen (rechts) (Pfeile siehe Text).

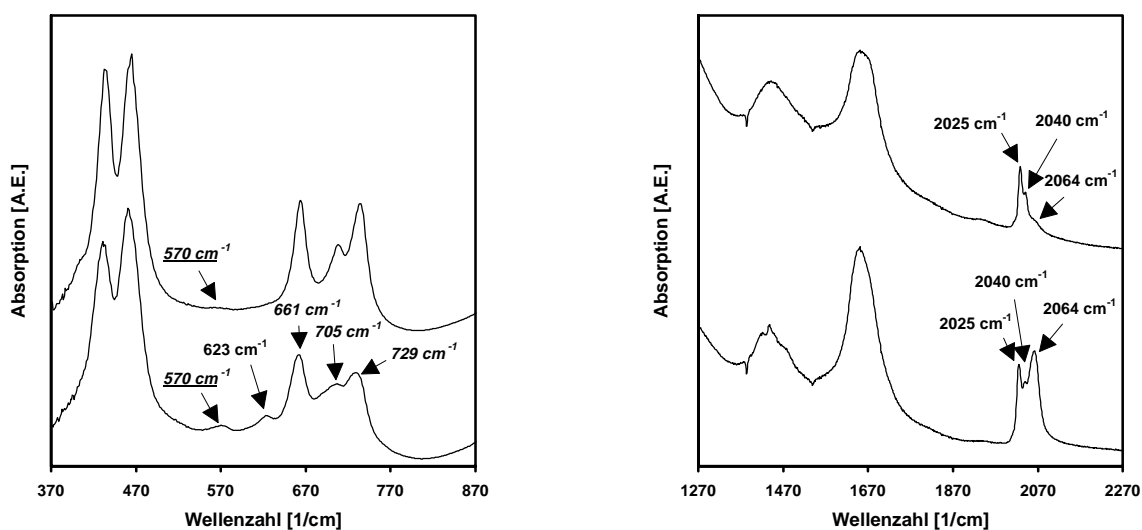
Die 4-molare Umsetzung ergibt für diesen Wellenzahlenbereich der Templatmoleküle neben einer dreifach strukturierten asymmetrischen Streckschwingung des  $\text{CO}_3^{2-}$  Anions und der Deformationsschwingung des Wassers bei  $1630\text{ cm}^{-1}$ , eine ebenfalls dreifach strukturierte asymmetrische Streckschwingung des  $\text{N}_3^-$  Anions mit Banden bei  $2025\text{ cm}^{-1}$ , als intensitätsstärkster Schwingungsmode, bei  $2038\text{ cm}^{-1}$  und  $2068\text{ cm}^{-1}$ .



**Abb. 5.25.** Infrarotspektren der Produkte der hydrothermalen Umsetzung von Kaolin mit einer 8- (unten) und einer 16-molaren (oben) Natriumhydroxid Lösung bei 456 K, einer Einwaage von 0,5 g Natriumazid und einer Synthesezeit von 96 h.

Infrarotspektren der aus der fortführenden Erhöhung der Molarität der Natriumhydroxid Lösung auf 8 beziehungsweise 16 Mol resultierenden aluminosilikatischen Phasen der Syntheseriehe mit Einwaagen von 0,5 g Natriumazid und 1 g Kaolin sind in Abbildung 5.25. und 5.26. zusammengefaßt und zeigen in beiden Umsetzungen die Sodalith typischen symmetrischen Streckschwingungen, die sich im Fall der 8-molaren Synthese bei  $661\text{ cm}^{-1}$ ,  $705\text{ cm}^{-1}$  und  $729\text{ cm}^{-1}$  ablesen lassen. Darüber hinaus sind bei  $623\text{ cm}^{-1}$  und  $570\text{ cm}^{-1}$  zwei weitere Absorptionsbanden zu beobachten, die der genannten Reihenfolge nach den symmetrischen Gerüstschwingung des Cancrinit beziehungsweise der orthorombischen Zeolithstruktur zugeschrieben werden können.

Eine Verschiebung der symmetrischen Streckschwingungen zu höheren Wellenzahlen auf  $663\text{ cm}^{-1}$ ,  $708\text{ cm}^{-1}$  und  $733\text{ cm}^{-1}$  kann bei der Erhöhung der Molarität der Mutterlauge entsprechend einer Änderung des kubischen Gitterparameters erkannt werden. Die bei  $570\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 5.26. links) zu beobachtende intensitätsschwache Absorptionsbande im Spektrum des 16-molaren hydrothermalen Umsatzes ist wiederum dem orthorhombischen Zeolith zu zuordnen.

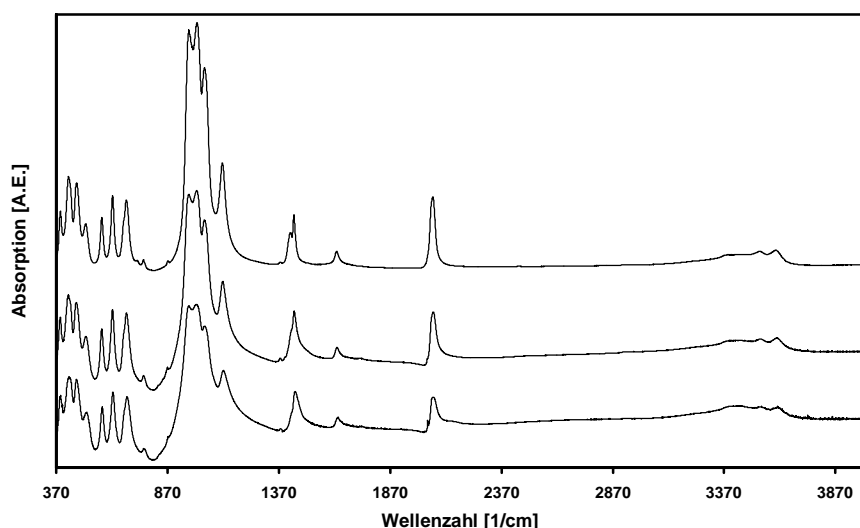


**Abb. 5.26.** Infrarotspektren der in Abbildung 5.25. dargestellten Syntheseprodukte im Bereich der Gerüst- (links) und im Bereich der Gastmolekülschwingungen (rechts) (Pfeile siehe Text).

Die Charakterisierung der Gastmoleküle ergibt neben den bereits beschriebenen infrarotaktiven Schwingungen der Carbonat Anionen und der eingelagerten Wassermoleküle eine dreifach strukturierte asymmetrische Streckschwingung der  $\text{N}_3^-$  Anionen. Ein Vergleich der Infrarotspektren zeigt eine konstante Lage dieser Absorptionsbanden bei  $2025\text{ cm}^{-1}$ ,

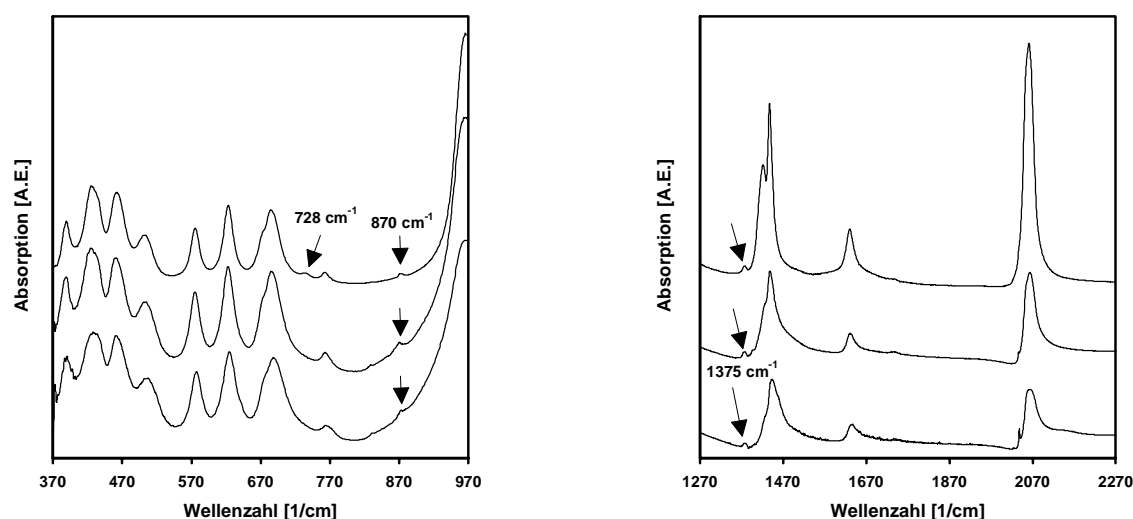
$2040\text{ cm}^{-1}$  und  $2064\text{ cm}^{-1}$  mit einer mit der Erhöhung der Molarität einhergehenden Änderung in den Intensitäten (Abb. 5.26. rechts).

Abschließende Synthesen mit 1 g des getrockneten Gels und 4 g Natriumazid bei 456 K mit einer 2-, 4- beziehungsweise 0,5 g Natriumazid mit einer 16-molaren Natriumhydroxid Lösung (Abb. 5.27. und 5.28.) zeigen ausschließlich Gerüstschwingungen des Cancrinit sowie für die 16-molare Umsetzung Gerüstschwingungen des Cancrinit und Sodalith an Hand einer beobachtbaren Absorptionsbande bei  $728\text{ cm}^{-1}$ . Den asymmetrischen Streckschwingungen, die eine deutliche Feinstrukturierung mit Bandenlagen bei  $965\text{ cm}^{-1}$ ,  $1003\text{ cm}^{-1}$ ,  $1036\text{ cm}^{-1}$  und  $1116\text{ cm}^{-1}$  aufweisen, ist eine Absorptionsbande bei  $870\text{ cm}^{-1}$  vorgelagert, die den „out of plane“ Deformationsschwingungen  $\gamma$  der Carbonat Gruppe [92] entsprechen (Abb. 5.28. links). Die weitere Betrachtung der Absorptionsbanden der Gastmoleküle im Fall der Deformationsschwingung  $\delta$  des eingebauten Carbonat Anions ergibt eine mit zunehmender Molarität fortschreitende Aufspaltung dieser Schwingungsbande. Die dieser Mode vorgelagerte und in den dargestellten Infrarotspektren erkennbare Absorptionsbande bei  $1375\text{ cm}^{-1}$  kann auf die Einlagerung von Nitrat Anionen  $\text{NO}_3^-$  [92] zurückgeführt und mit einer teilweisen Oxidation von Natriumazid erklärt werden.



**Abb. 5.27.** Infrarotspektren der Produkte der hydrothermalen Umsetzung des Solgels mit einer 2- (unten), 8- (Mitte) und einer 16-molaren (oben) Natriumhydroxid Lösung bei 456 K und einer Synthesezeit von 96 h.

Weitere Veränderungen treten im Bereich der asymmetrischen Streckschwingungen des  $\text{N}_3^-$  auf. Während bei Verwendung einer 2- und 8-molaren Mutterlauge insgesamt vier Banden bei  $2022\text{ cm}^{-1}$ ,  $2036\text{ cm}^{-1}$ ,  $2055\text{ cm}^{-1}$  und  $2063\text{ cm}^{-1}$  unterschieden werden können, ist bei der sechzehn molaren Natriumhydroxid Lösung lediglich eine Absorptionsbande bei  $2060\text{ cm}^{-1}$  mit einer Schulter um  $2054\text{ cm}^{-1}$  erkennbar (Abb. 5.28. rechts).

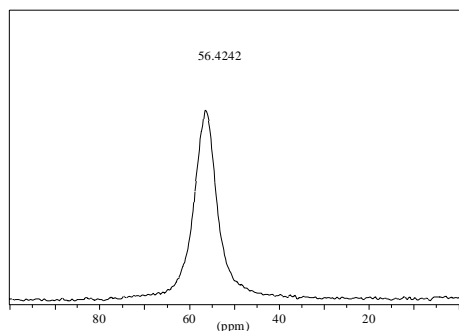
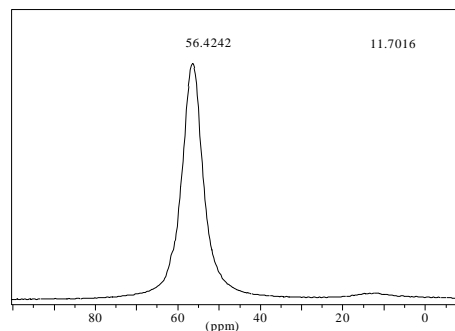
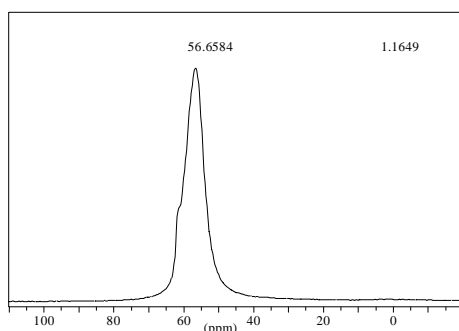
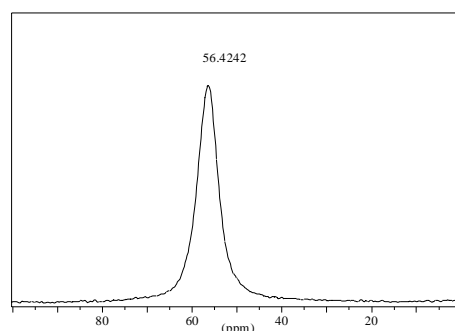
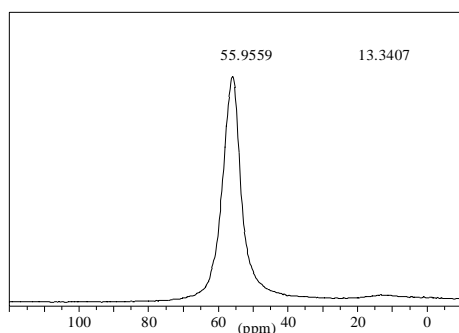
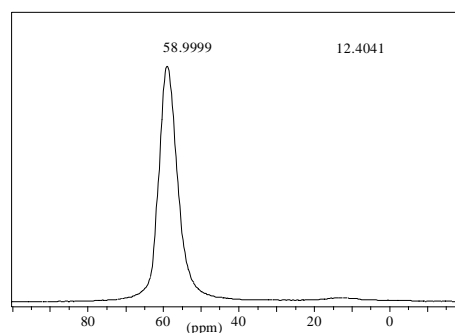


**Abb. 5.28.** Infrarotspektren der in Abbildung 5.27. dargestellten Syntheseprodukte im Bereich der Gerüst- (links) und im Bereich der Gastmolekülschwingungen (rechts) (Pfeile siehe Text).



## 5.3.4 NMR-Spektroskopie

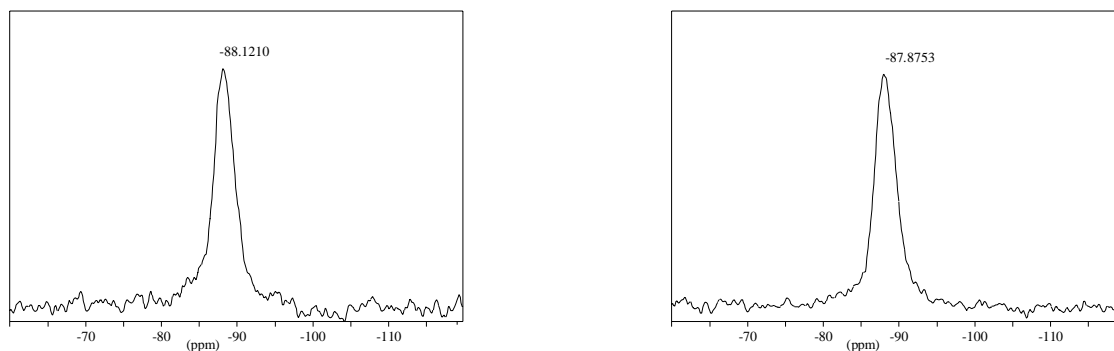
Ausgesuchte polykristalline Produkte der hydrothermalen Synthesen von Azid Cancrinit, die in Tabelle 5.7. angeführt sind, wurden NMR-spektroskopisch beschrieben. Abbildung 5.29. a bis 5.29. f stellen  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren der 96 h und 240 h dauernden Umsetzung der Edukte Kaolin und Natriumazid mit einer 2-, 4- und 8-molaren Natriumhydroxid Lösung bei 456 K dar.

**Abb. 5.29.a** 96 h Synthese.**Abb. 5.29.b** 96 h Synthese.**Abb. 5.29.c** 96 h Synthese.**Abb. 5.29.d** 240 h Synthese.**Abb. 5.29.e** 240 h Synthese.**Abb. 5.29.f** 240 h Synthese.

**Abb. 5.29.**  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren der Produkte der Syntheseansätze 1 und 2 (Tab. 5.7.). Die Abbildungen 5.29. a bis 5.29. c bezeichnen jeweils die Produkte der 96 h dauernden, die Abbildungen 5.29. d und 5.29. f hingegen die Produkte der 240 h dauernden Synthesen der 2-, 4- und 8-molaren Umsetzungen.

Die  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren zeigen eine isotrope chemische Verschiebung, die zwischen 55,95 ppm und 58,99 ppm variiert und für die tetraedische Koordination des Aluminiums in der alumosilikatischen Struktur des Cancrinites charakteristisch ist. Ferner können Aussagen über die Phasenreinheit der Syntheseprodukte getroffen werden. In Abbildung 5.29. b, e und f ist neben dem Signal der tetraedischen Koordination eine weitere Position bei 11,70 ppm, 13,34 ppm beziehungsweise 12,40 ppm zu beobachten, die einer oktaedrischen Umgebung des Aluminiums zugeordnet werden kann und auf eine unvollständige Umsetzung des Kaolin, der Si/Al Quelle der Synthese, zurückzuführen ist. Neben dieser Verunreinigung mit dem Zwischichtsilikat Kaolin kann entsprechend der röntgenographischen und infrarotspektroskopischen Beschreibung Sodalith an Hand der in Abbildung 5.29. b und c beobachtbaren Schulter im Signal des Aluminiums erkannt werden, die in 5.29. e und f geringer ausfallen.

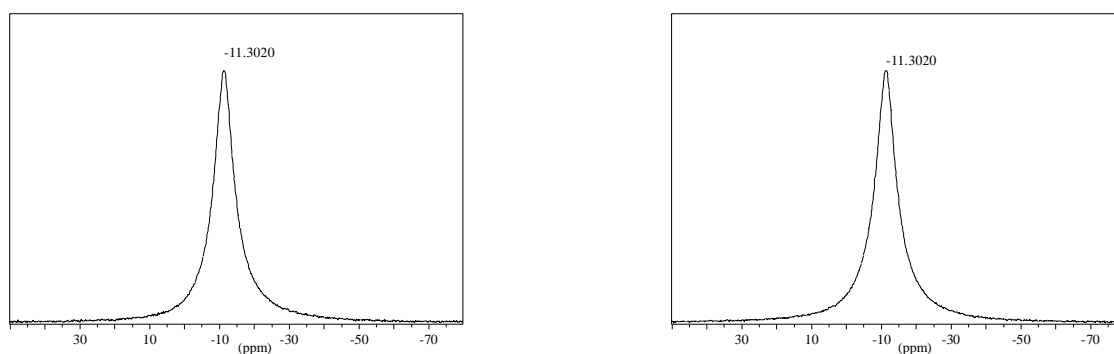
Abbildung 5.30. stellt  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren der 96 h dauernden Syntheseansätze mit einer 2- und 8-molaren Natriumhydroxid Lösung bei einer Umsetzungstemperatur von 456 K dar. Die  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren zeigen eine isotrope chemische Verschiebung von  $\delta$  - 88,12 ppm beziehungsweise von -87,88 ppm entsprechend der tetraedischen Position des Siliziums in der Cancrinitstruktur. Aus den Halbwertsbreiten mit Werten von 3,3 ppm und 3,5 ppm kann darüber hinaus eine geringe Kristallinität der untersuchten Syntheseprodukte abgeleitet werden.



**Abb. 5.30.**  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren der Produkte der 96 h dauernden Syntheseansätze von Kaolin mit einer 2- (links) und 4-molaren (rechts) Natriumhydroxid Lösung bei einer Umsetzungstemperatur von 456 K.

Die  $^{23}\text{Na}$ -MAS-NMR-Spektren (Abb. 5.31.) weisen auf eine für die  $\text{Na}^+$  Position im Cancrinit charakteristische isotrope chemische Verschiebung von  $\delta = -11,3$  ppm hin. Dabei kann grundsätzlich zwischen den beiden kristallographisch unterschiedlichen  $\text{Na}^+$  Positionen der Cancrinitstruktur, die sowohl im Kanal als auch im  $\epsilon$ -Käfig vorzufinden sind, bei

Raumtemperatur aufgrund identischer lokaler Umgebung der Kationen hervorgerufen durch eingelagerte Wassermoleküle nicht differenziert werden [108].



**Abb. 5.31.**  $^{23}\text{Na}$ -MAS-NMR-Spektren der Produkte der 96 h (links) und 240 h (rechts) dauernden Syntheseansätze von Kaolin mit einer 2-molaren Natriumhydroxid Lösung bei einer Umsetzungstemperatur von 456 K.

## 5.3.5. Karl-Fischer Titration und CHNS-O-Analyse

Der Wasser- und Stickstoffgehalt der einzelnen Syntheseprodukte wurde mit der Karl-Fischer Titration beziehungsweise mit einem CHNS-O-Analyzer bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.12. dargestellt.

Die Ergebnisse der Wasserbestimmungen zeigen zum Teil einen hohen Gehalt der alumosilikatischen Strukturen bis zu 12,08 Gew.% Wasser. Eine quantitative Beziehung zwischen dem eingelagerten Wasser und dem Stickstoff kann nur bedingt erkannt werden. Bei hohem Wassergehalt in den ersten sechs beschriebenen hydrothermalen Umsetzungen lassen sich nur geringe Stickstoffgehalte bestimmen, die bei Gebrauch einer 8-molaren Natriumhydroxid Lösung in der Synthese einen erhöhten Wert anzeigen.

**Tab. 5.12.** Ergebnisse der Wasser- und Stickstoffbestimmung an polykristallinen Verbindungen im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{NaN}_3-\text{H}_2\text{O}$ .

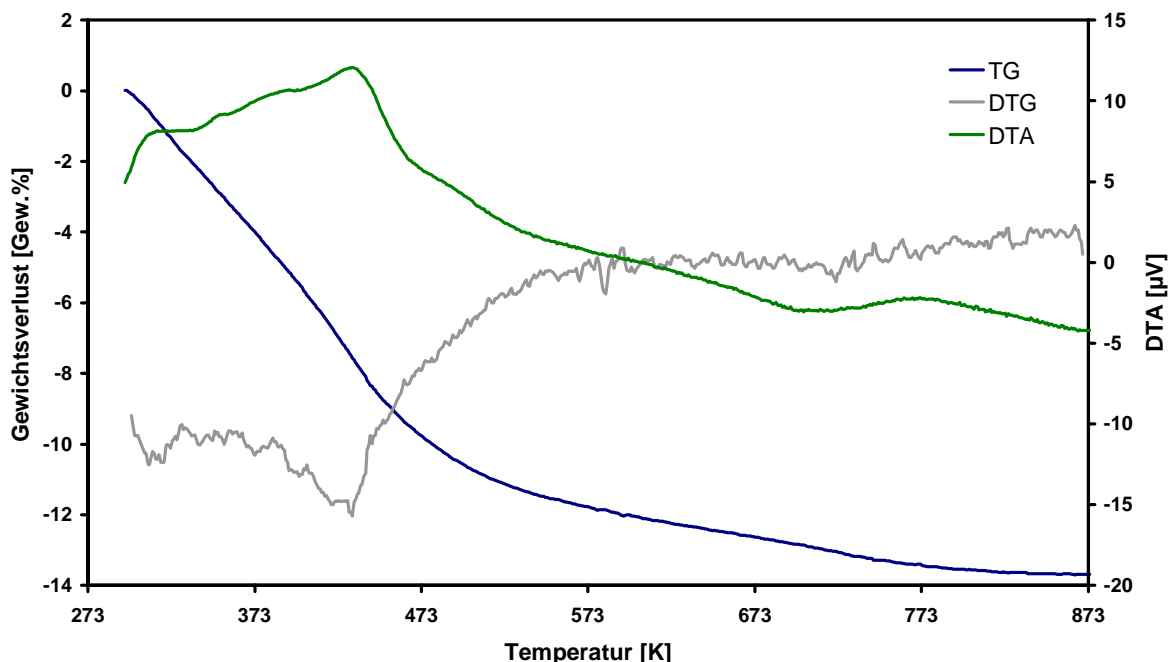
Nr.	Synthese	Wassergehalt [Gew.%]	Stickstoffgehalt [Gew.%]
1a	2 molar 96 h	7,11	1,79
1a	4 molar 96 h	12,08	1,55
1a	8 molar 96 h	10,75	2,17
2a	2 molar 240 h	10,82	1,81
2b	4 molar 240 h	12,94	1,75
2c	8 molar 240 h	6,55	3,79
3a	1 molar 96 h	4,81	4,79
3b	1 molar 240 h	5,52	2,46
4a	16 molar 96 h	4,12	3,36
4b	16 molar 240 h	3,27	3,17
5a	2 molar 96 h	10,75	0,01
5b	4 molar 96 h	7,33	0,23
5c	8 molar 96 h	6,99	0,49
5d	16 molar 96 h	5,05	0,88
6a	2 molar 96 h	6,62	4,63
6b	8 molar 96 h	5,11	3,46
7a	16 molar 96 h	5,20	3,79

Mit der Reduktion der Einwaage des Natriumazid entsprechend der Syntheserieihe 5 (Tab. 5.7.) zeigt sich ein geringer Stickstoffgehalt bei unterschiedlich hohen Mengen an  $\text{H}_2\text{O}$  in den Proben. Bei Verwendung des getrockneten Gels kommt es nach CHNS-O Analyse zu einer deutlich erhöhten Einlagerung an Stickstoff und einem reduzierten Einbau an Wasser. Selbst die Umsetzung des Gels mit 0,5 g Natriumazid und einer 16-molaren Natriumhydroxid Lösung ergibt einen vergleichsweise hohen Stickstoffgehalt.

## 5.3.6. Thermogravimetrie

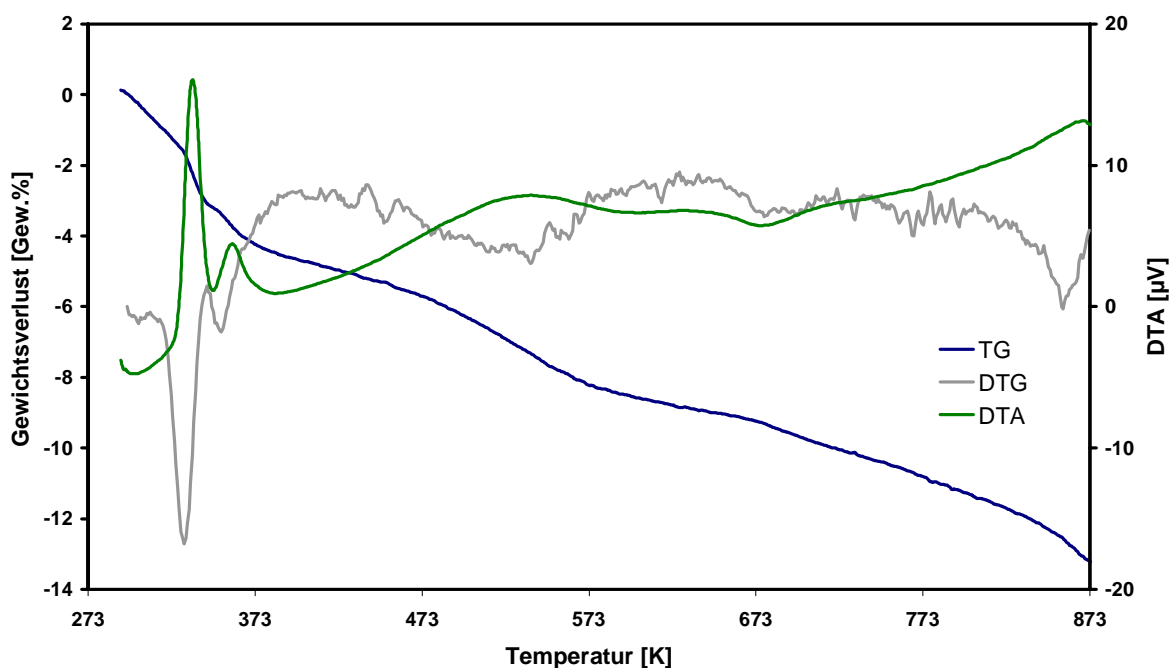
Zur thermoanalytischen Beschreibung der synthetisierten polykristallinen Produkte wurde an ausgewählten Verbindungen simultane Thermogravimetrie durchgeführt.

Abbildung 5.32. zeigt den charakteristischen Verlauf der TG-, DTG- und DTA-Kurven als Ergebnis der simultanen Thermoanalyse an einem aus Kaolin hydrothermal synthetisierten Azid Cancrinit. Es handelt sich um die Synthese Nr. 2, Tab. 5.7. mit 2-molarer NaOH. Gemessen wurde unter Stickstoff-Atmosphäre in einem Temperaturbereich von 293 K bis 873 K. Der Verlauf der TG zeigt eine Dehydratisierung der alumosilikatischen Struktur mit einem Gewichtsverlust von 13,69 Gew.%. An Hand der DTA können schwach ausgeprägte endotherme Signale bei 354 K, 397 K, 434 K und 490 K erkannt werden, die der Abgabe oberflächlich gebundenen und stukturinternen Wassers zuzuordnen sind. Mit weiter ansteigender Temperatur wird bei 713 K ein exothermes Signal zu beobachtet. Da Natriumazid bei 573 K nach [107] in einer exothermen Reaktion in molekularen Stickstoff zerfällt, kann es sich sowohl um eine matrixbedingte Verzögerung des Zerfalls, als auch um eine chemische Reaktion der eingelagerten Gastmoleküle handeln, deren Verlauf in der Thermogravimetrie durch einen exothermen Effekt charakterisiert ist.



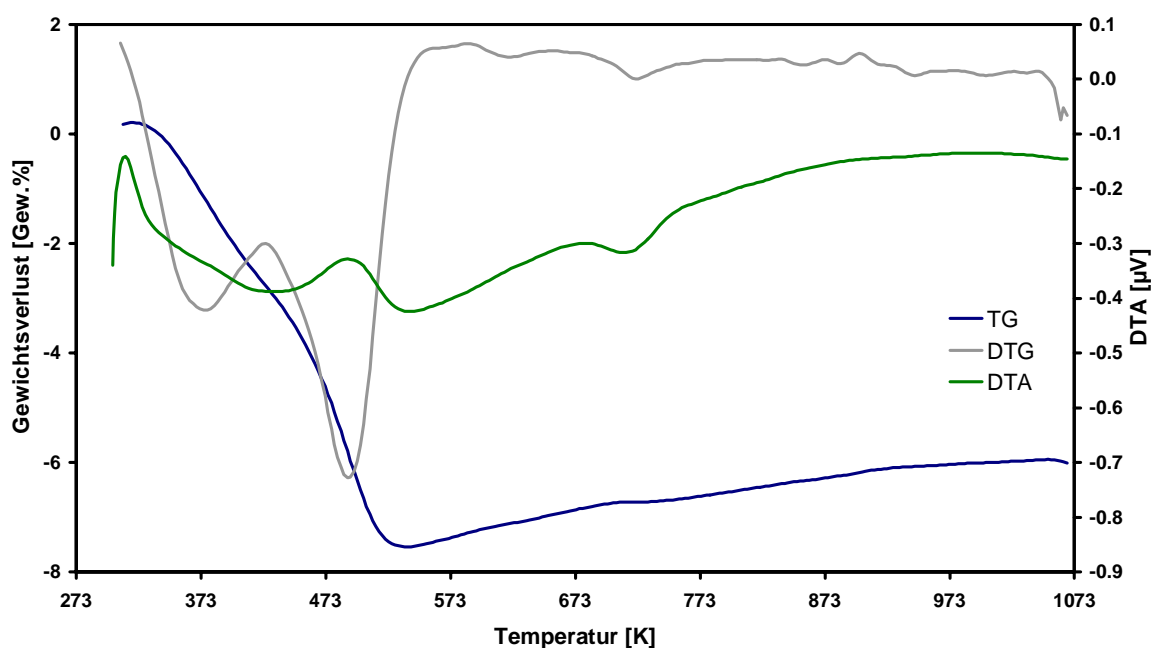
**Abb. 5.32.** TG-, DTG- und DTA-Kurve der simultanen Thermoanalyse von Azid Cancrinit in Stickstoff-Atmosphäre (Umsatz von Kaolin für 240 h bei 456 K in 2-molarer Natriumhydroxid Lösung).

Cancrinit der hydrothermalen Umsetzung mit einem Solgel als Silizium/Aluminium-Quelle (Nr. 6, Tab. 5.7.) in einer 8-molaren Natriumhydroxid Lösung bei 456 K (Abb. 5.33.) zeigt im Gegensatz zu den Synthesen mit Kaolin ein unterschiedliches thermisches Verhalten in Bezug auf die Dehydratisierung der Cancrinitstruktur. Diese Unterschiede werden bei Betrachtung der DTA- und DTG-Kurven deutlich, aus denen bei 337 K und 361 K zwei gut separierbare endotherme Signale abzulesen sind, die der Abgabe von 4,52 Gew.% oberflächlich gebundenen Wassers zugeordnet werden können. Mit fortschreitendem Anstieg der Temperatur kann bei 523 K ein weiteres endothermes Signal als Hinweis der Dehydratisierung der Cancrinitstruktur mit einem Gewichtsverlust von 8,69 Gew.% strukturinternen Wassers, beobachtet werden. Aus den Werten der  $\text{H}_2\text{O}$  Abgabe resultiert für den dargestellten Temperaturbereich zwischen 293 K und 873 K ein Verlust von 13,21 Gew.% aus der TG. Der weitere Verlauf der DTA zeigt um 663 K ein schwach ausgeprägtes exothermes Signal, das wie oben ausgeführt als thermischer Zerfall der  $\text{NaN}_3$  Gruppe oder als Hinweis auf eine chemische Reaktion in den Sodalith-Käfigen gedeutet werden kann.



**Abb. 5.33.** TG-, DTG- und DTA-Kurve der simultanen Thermoanalyse von Azid Cancrinit in Stickstoff-Atmosphäre (Umsatz des Solgels für 96 h bei 456 K in 8-molarer Natriumhydroxid Lösung).

Thermoanalytische Messungen an  $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith unter Helium Atmosphäre, der mit einer 16-molaren Natriumhydroxid Lösung bei 456 K für 96 h synthetisiert wurde, weisen eine zweistufige Dehydratisierung auf. Bei 378 K kann die Abgabe von oberflächlich assoziierten Wassermolekülen mit einem Gewichtsverlust von 2,84 Gew.% aus dem Verlauf der DTA und der TG abgelesen werden. Bei 491 K zeigt das weiterhin zu beobachtende endotherme Signal der DTA einen Verlust von 4,70 Gew.% strukturinternen Wassers, dem 2,4 Wassermoleküle pro Elementarzelle entsprechen. Damit resultiert aus der TG bei 535 K insgesamt ein Massenverlust von 7,54 Gew.% durch die Wasserabgabe. Die DTA-Kurve zeigt in ihrem weiteren Verlauf zu höheren Temperaturen eine Drift mit einem geringen exothermen Signal bei 712 K, das analog den vorangegangenen Messungen dem thermischen Zerfall der Azid Gruppe oder einer chemischen Reaktion zugeschrieben werden kann. Auffällig ist der leichte Massenanstieg oberhalb von 573 K um 1,53 Gew.%, der auf eine Aufnahme von vier Heliumatomen in die Struktur hindeutet (Abb. 5.34.). Da dieser Massenanstieg reproduzierbar ist und die Messungen bereits eine Auftriebskorrektur enthalten, handelt es sich um einen realen Effekt.

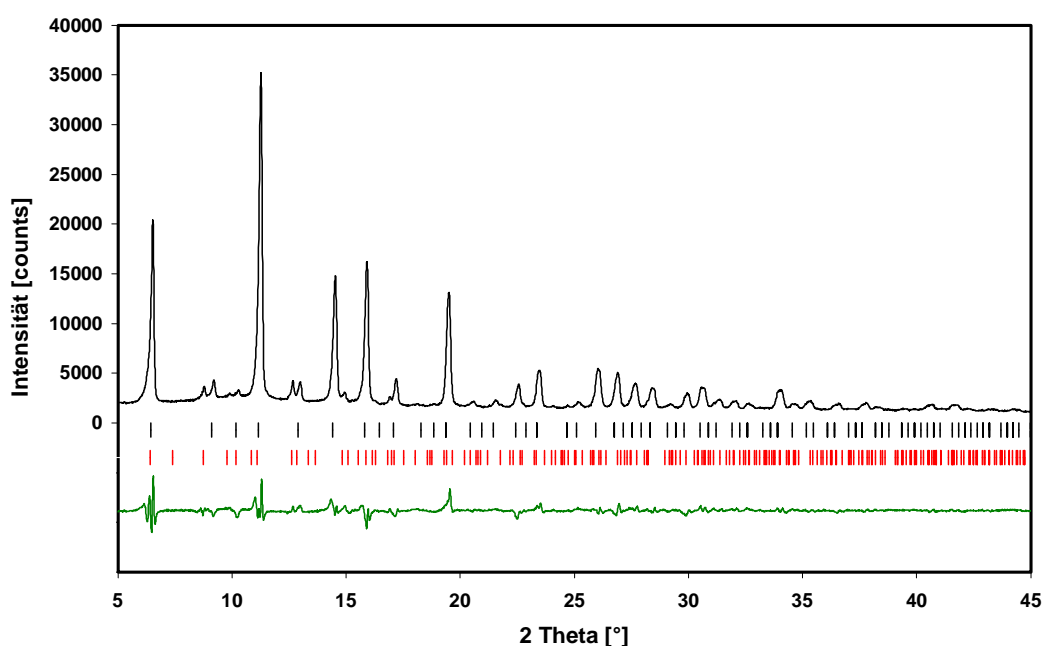


**Abb. 5.34.** TG-, DTG- und DTA-Kurve der simultanen Thermoanalyse von Azid Sodalith in Helium-Atmosphäre (Umsatz von Kaolin für 96 h bei 456 K in 16-molarer Natriumhydroxid Lösung).



5.3.7. Strukturverfeinerung von  $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith

In Kapitel 5.1. wurde bereits die Kristallstruktur von  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_2$  Sodalith verfeinert. Wegen der Unterschiede der Käfigbesetzungen des polykristallinen Materials erscheint hier die Rietveld-Verfeinerung sinnvoll. Dazu wurden hochaufgelöste röntgenographische Pulverdaten für die Strukturverfeinerung von Azid Sodalith, der mit 1 g Kaolin und 4 g Natriumazid in einer 16-molaren Natriumhydroxid Lösung für 96 h bei 456 K umgesetzt wurde (Synthese 4a, Tab. 5.7.), mit einem STOE STADI P Pulverdiffraktometer in Transmission mit Debye-Scherrer Geometrie in einem Winkelbereich von  $5^\circ$  bis  $45^\circ 2\theta$  mit  $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung (Tab. 5.35.) aufgenommen.



**Abb. 5.35.** Röntgenpulverdiagramm mit Differenzkurve (grün) und Reflexpositionen von Sodalith (schwarz) und Cancrinit (rot) von  $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith.

Die kristallographischen Lagen der Einkristallstrukturanalyse des  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_2$  Sodalith sind als Startparameter für die Verfeinerung des polykristallinen Syntheseproduktes nach der Rietveld Methode gewählt und mit dem Programm Rietan 97 in der Raumgruppe  $\bar{\text{P}}4_3\text{n}$  berechnet worden (Tab. 5.13.). Die Strukturverfeinerung ergab einen kubischen Gitterparameter  $a$  von 893,86(6) pm bei Restwerten von  $R_{\text{wp}} = 0,073$ ,  $R_p = 0,058$ ,  $R_I = 0,021$ . Kristallographische und röntgenographische Ergebnisse der Charakterisierung sind in Abbildung 5.35. dargestellt. Im Verlauf der Verfeinerung wurden die Käfigbesetzungen von Azid ( $\text{N}_1$ ,  $\text{N}_2$ ) und Wasser ( $\text{O}_2$ ) sowie deren Auslenkungsparameter aufeinander bezogen und verfeinert. Zur Vervollständigung der Strukturverfeinerung ist die Charakterisierung

mit der Einfügung der Atomlagen eines Nitrat Cancrinit [108], dessen Lagen nicht verfeinert worden sind, entsprechend der Mehrphasigkeit abgeschlossen worden (Tab. 5.14.). Die Struktur zeigt eine geordnete Silizium/Aluminium Verteilung mit den in Tabelle 5.15. wiedergegebenen ausgewählten Atomabständen und Winkeln der dreidimensionalen Gerüststruktur, die in Übereinstimmung mit den von Pauling [16] sowie Löns und Schulz [17] ermittelten Werten stehen. Eine Darstellung der Struktur des Na<sub>7,4</sub>[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>1,4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2,4</sub> Sodalith ist in Abbildung 5.36. entlang der [111] Richtung wiedergegeben.

**Tab. 5.13.** Kristallographische und röntgenographische Daten von Na<sub>7,4</sub>[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>1,4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2,4</sub> Sodalith.

Raumgruppe	P $\bar{4}$ 3n
a [pm]	893,86(6)
V [nm <sup>3</sup> ]	0,71418(9)
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2,341
$\theta/2\theta$ Abtastung	5° < 2 $\theta$ < 45° MoK $\alpha_1$
Anzahl der Datenpunkte	2000
Variable Positionsparameter	13
Gewichteter Restwert (Profil)	0,073
Restwert (Profil)	0,058
Restwert (Intensitäten)	0,021
Restwert (Strukturfaktoren)	0,008

**Tab. 5.14.** Atomparameter von Na<sub>7,4</sub>[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>1,4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2,4</sub> Sodalith.

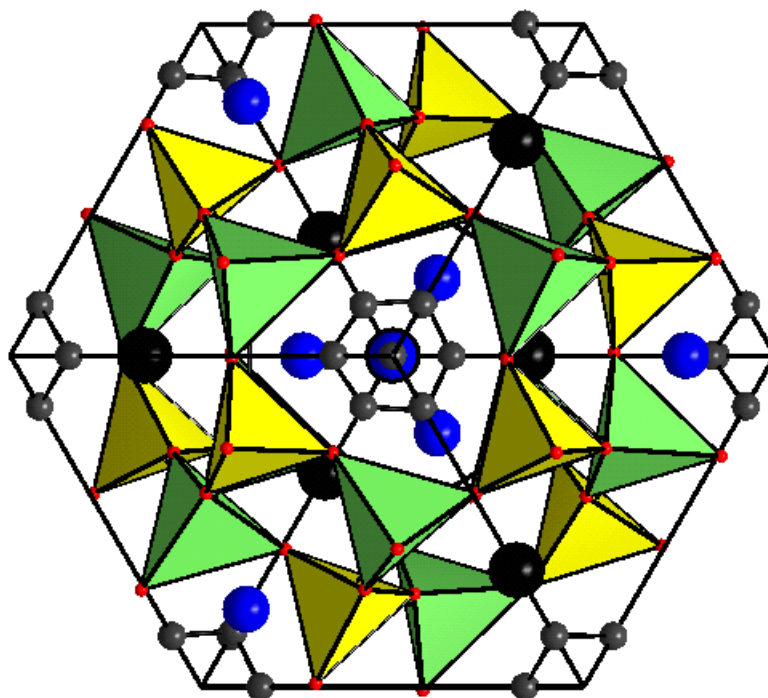
Atom	P $\bar{4}$ 3n	Besetzung	Atome/EZ	x	y	z	B <sup>*)</sup>
Na1	8e	0,925(4) <sup>2)</sup>	7,40(3)	0,1760(5)	0,1760(5)	0,1760(5)	2,3(2)
Si1	6c	1	6	0,25	0,0	0,5	0,5(1) <sup>1)</sup>
Al1	6d	1	6	0,25	0,5	0,0	0,5(1) <sup>1)</sup>
O1	24i	1	24	0,1349(2)	0,4387(1)	0,1456(2)	0,8(1)
N1	8e	0,174 <sup>2)</sup>	1,40	0,415(2)	0,415(2)	0,415(2)	5,6(8) <sup>3)</sup>
N2	12i	0,234 <sup>2)</sup>	2,80	0,153(6)	0,0	0,0	5,6 <sup>3)</sup>
O2	8e	0,298 <sup>2)</sup>	2,39	0,383(9)	0,383(9)	0,383(9)	5,6 <sup>3)</sup>

1)2)3) Diese Parameter wurden während der Strukturverfeinerung während der Verfeinerung aufeinander bezogen.

\*) [10<sup>-4</sup> pm<sup>2</sup>]

**Tab. 5.15.** Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] von  $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith.

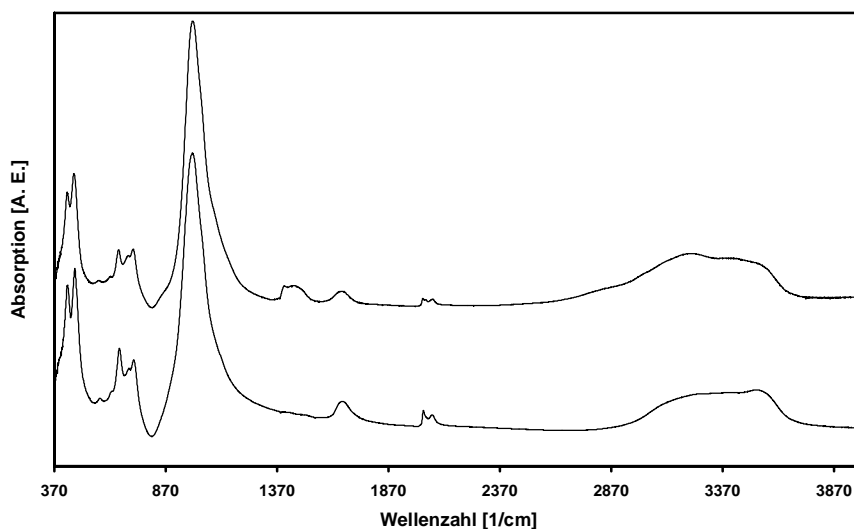
Abstände [pm]			Winkel [°]	
Na Koordination				
Na1	O1	3 x 239,1(2)		
Na1	N1	3 x 259,9(2)		
Na1	N2	3 x 223,4(2)		
SiO <sub>4</sub> Tetraeder				
Si1	O1	4 x 162,1(2)	O1-Si-O1	4 x 109,4(3)
			O1-Si-O1	2 x 111,9(1)
AlO <sub>4</sub> Tetraeder				
Al1	O1	4 x 174,7(1)	O1-Al-O1	4 x 107,9(1)
			O1-Al-O1	2 x 110,3(2)
			Si1-O1-Al1	139,5(1)
N Koordination				
N1	N2	2 x 123,1(1)	N1-N2-N1	134,9(1)

**Abb. 5.36.** Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith mit der statistischen Verteilung der  $\text{N}_3^-$  Anionen entlang der [111] Richtung Sodalith ( $\text{H}_2\text{O}$  blau,  $\text{Na}^+$  schwarz,  $\text{N}_3^-$  grau,  $\text{SiO}_4^{4-}$  grün,  $\text{AlO}_4^{5-}$ -Tetraeder gelb).

#### 5.4. Ionenaustauschversuch mit Ammonium $\text{NH}_4^+$ und Charakterisierung

Der Ionenaustauschversuch zum Einbau von  $\text{NH}_4^+$  Ionen in die Struktur von  $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith mit 10 ml einer basischen Ammonium/Ammoniak-Pufferlösung in Bergmann-Tölg Stahlautoklaven ist bei einer Austauschtemperatur von 393 K und einer Zeit von 48 h durchgeführt worden. Das Produkt dieser Kationenaustauschversuche wurde anschließend mit destilliertem Wasser gewaschen und für 48 h bei 353 K in einem Trockenschrank zur Vorbereitung der röntgenographischen und infrarotspektroskopischen Charakterisierung aufbereitet. Pietsch [105] wies an systematischen Ammoniumaustauschversuchen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  an Hand NMR-spektroskopischer Untersuchungen eine Amorphisierung der Sodalithstruktur nach. Bei Einsatz der im Rahmen dieses Versuches verwendeten basischen Pufferlösung konnte Pietsch hingegen keine amorphen Phasenbestandteile nachweisen. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit auf eine Pufferlösung zurückgegriffen.

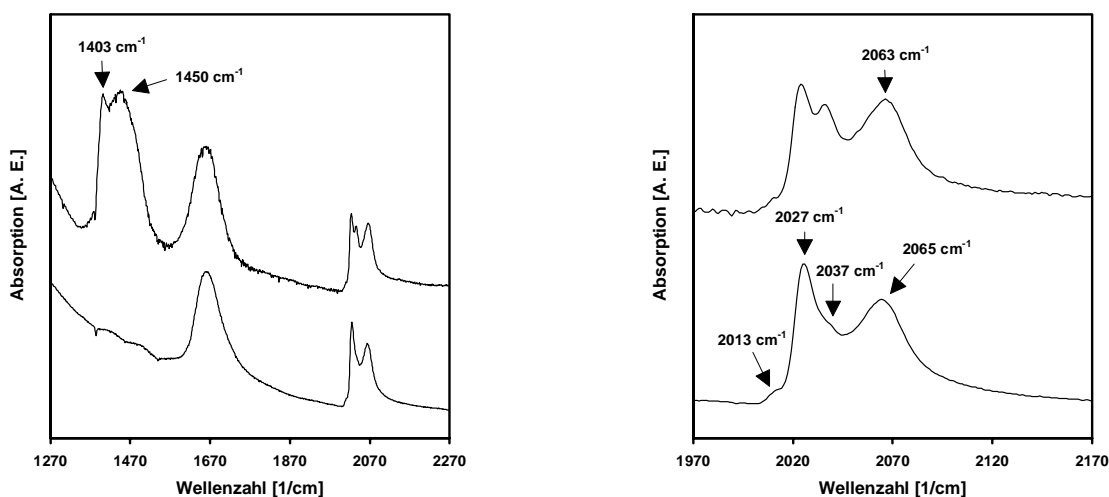
Der Ionenaustausch von  $\text{NH}_4^+$  Kationen kann an den infrarotaktiven Deformationsschwingungen  $\delta$  bei  $1403\text{ cm}^{-1}$  und den asymmetrischen Streckschwingungen  $\nu_{\text{as}}$  bei  $3140\text{ cm}^{-1}$  spektroskopisch beschrieben werden [92]. Abbildung 5.37. stellt die Infrarotspektren des Azid Sodalith und des Ammonium getauschten Azid Sodalith vergleichend gegenüber.



**Abb. 5.37.** Infrarotspektren von Azid Sodalith (unten) und von Ammonium getauschten Azid Sodalith (oben).

Die Gerüstschwingungen der alumosilikatischen Strukturen zeigen im Spektralbereich der symmetrischen Streckschwingungen des Sodalith bei  $573\text{ cm}^{-1}$  und  $622\text{ cm}^{-1}$

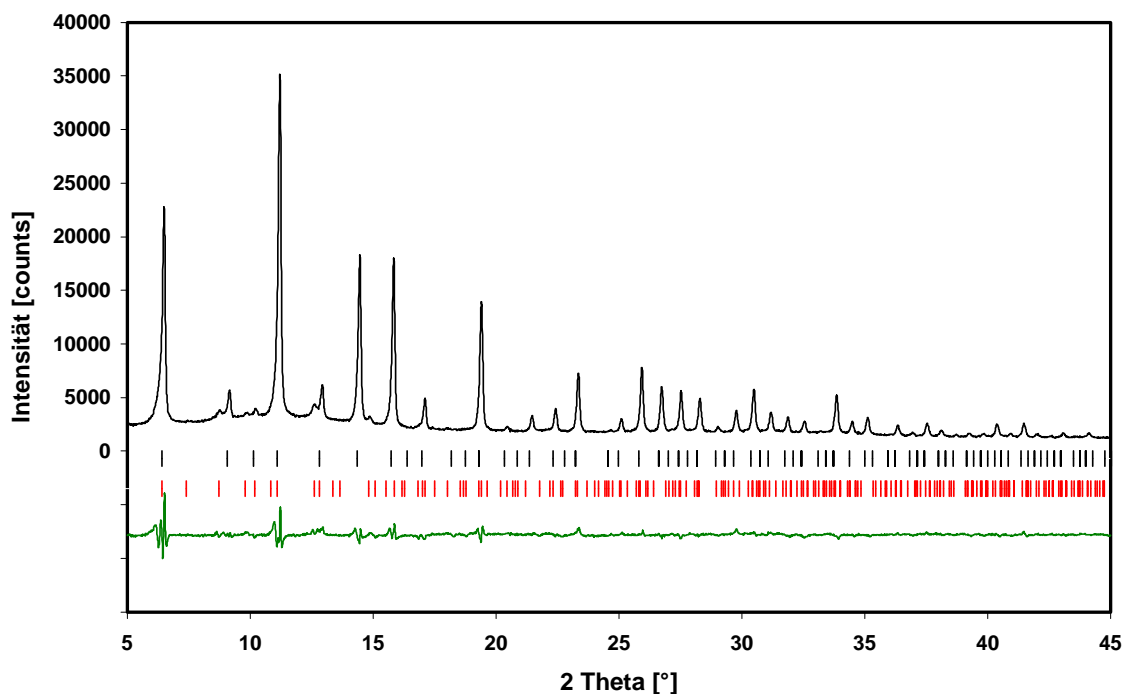
Absorptionsbanden einer Cancrinit Phase in beiden Verbindungen. Den asymmetrischen Streckschwingungen ist zusätzlich eine breite Schwingungsbande geringer Intensität um  $850\text{ cm}^{-1}$  nach erfolgtem Kationenaustausch vorgelagert. Weitere durch den  $\text{NH}_4^+$  Austausch hervorgerufene Änderungen in den Infrarotspektren sind im Bereich der eingelagerten Gastmoleküle zu beobachten (Abb. 5.38.). Die intensitätsschwachen, aufgespaltenen asymmetrischen Streckschwingungen der Carbonat Anionen des Azid Sodalith sind durch die Deformationsschwingungen der Ammonium Kationen bei  $1403\text{ cm}^{-1}$  und einer intensitätsstarken Schulter um  $1450\text{ cm}^{-1}$  überlagert. Diese Schulter wie auch die beschriebene Absorptionsbande bei  $850\text{ cm}^{-1}$  ist der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den eingelagerten Wassermolekülen und den getauschten Ammonium Ionen zuzuordnen.



**Abb. 5.38.** Darstellung der Infrarotspektren der Gerüstschwingungen von Azid Sodalith (unten) und von Ammonium getauschten Azid Sodalith (oben) und der Schwingungsbanden der eingelagerten Gastmoleküle (Pfeile siehe Text).

Die asymmetrischen Streckschwingungen der Azid Anionen mit Schwingungsbanden bei  $2027\text{ cm}^{-1}$ ,  $2037\text{ cm}^{-1}$  und  $2065\text{ cm}^{-1}$  sowie einer vorgelagerten Absorptionsbande bei  $2013\text{ cm}^{-1}$  erfahren nach der Austauschreaktion Änderungen in den Intensitäten als auch eine Verschiebung der Bandenlage bei  $2065\text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen auf  $2063\text{ cm}^{-1}$ . Zudem zeigen die symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen der eingebauten Wassermoleküle Schwingungsbanden bei  $2800\text{ cm}^{-1}$  als auch bei  $3140\text{ cm}^{-1}$ , die in der genannten Reihenfolge wie oben beschrieben Wasserstoffbrückenbindungen und den asymmetrischen Streckschwingungen der  $\text{NH}_4^+$  Kationen zugeordnet werden können.

Am Ammonium getauschten  $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith wurde anschließend nach der infrarotspektroskopischen Beschreibung an hochaufgelösten Pulverdaten eine Strukturverfeinerung nach Rietveld zur Klärung der strukturellen Eigenschaften und der Bestimmung des Austauschgrades durchgeführt (Abb. 5.39.).



**Abb. 5.39.** Röntgenpulverdiagramm mit Differenzkurve (grün) und Reflexpositionen von Sodalith (schwarz) und Cancrinit (rot) von  $(\text{NH}_4)_{3,21}\text{Na}_{4,19}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith.

Die röntgenographische Messung erfolgte in Transmission mit  $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung im Winkelbereich von  $5^\circ$  bis  $45^\circ$   $2\theta$  in Debye-Scherrer Geometrie (Tab. 5.16.). Die verfeinerten Atompositionen von  $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith dienen als Startmodell in der Raumgruppe  $\text{P}\bar{4}3\text{n}$  mit 16 variablen Positionsparametern (Tab. 5.17.). Die Berechnung ergab einen kubischen Gitterparameter  $a = 898,39(2)$  pm entsprechend dem größeren Kationenradius des Ammonium  $\text{NH}_4^+$  im Vergleich zu dem des Natrium  $\text{Na}^+$  bei röntgenographischen Restwerten von  $R_{\text{wp}} = 0,054$ ,  $R_p = 0,039$ ,  $R_1 = 0,009$  und einem Austauschgrad gemäß der Besetzung der 8e Wykoff Position von  $0,49(7)$ . Abschließend wurden wiederum die Atomlagen des Nitrat Cancrinit zur Vervollständigung der Strukturverfeinerung eingefügt. Die Atomposition dieser zweiten Phase wurden aufgrund der geringen Anzahl beobachtbarer Reflexe mit geringen Intensitäten und die daraus resultierenden geringen Strukturinformation aber nicht verfeinert. Die Struktur des  $(\text{NH}_4)_{3,21}\text{Na}_{4,19}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith (Abb. 5.40.) zeigt analog der Strukturverfeinerung an  $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith eine streng geordnete Silizium Aluminium Verteilung.  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{Na}^+$  sitzen nicht auf der gleichen

kristallographischen Position und das größere NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ist weiter vom Zentrum des  $\beta$ -Käfigs in Richtung der Sechseringfenster verschoben. Die in Tabelle 5.18. zusammengefaßten interatomaren Abstände und Winkel stehen für die Gerüstatome in guter Übereinstimmung mit Literaturangaben [16, 17]. Der Si-O-Al Winkel weicht von den von Pauling [16] und Löns und Schulz (138,3°) [17] ermittelten Wert ab und kann durch die Einlagerung des NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und der damit verbundenen Vergrößerung des Gitterparameters erklärt werden. Der N-N-N Winkel des Azid Anions weist hingegen wie in der Einkristallverfeinerung beschrieben, einen Winkel von 135,7(6)° auf und das in den Sodalith Käfig eingebaute Anion zeigt wiederum Abweichungen von seinem linearen Aufbau.

**Tab. 5.16.** Kristallographische und röntgenographische Daten von Ammonium getauschten (NH<sub>4</sub>)<sub>3,21</sub>Na<sub>4,19</sub>[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>1,4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2,4</sub> Sodalith.

Raumgruppe	P $\bar{4}$ 3n
a [pm]	898,39(2)
V [nm <sup>3</sup> ]	0,72509(2)
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2,237
$\theta/2\theta$ Abtastung	5° < 2 $\theta$ < 45° MoK $\alpha_1$
Anzahl der Datenpunkte	2000
Variable Positionsparameter	14
Gewichteter Restwert (Profil)	0,054
Restwert (Profil)	0,039
Restwert (Intensitäten)	0,009
Restwert (Strukturfaktoren)	0,005

**Tab. 5.17.** Atomparameter von (NH<sub>4</sub>)<sub>3,21</sub>Na<sub>4,19</sub>[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>1,4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2,4</sub> Sodalith.

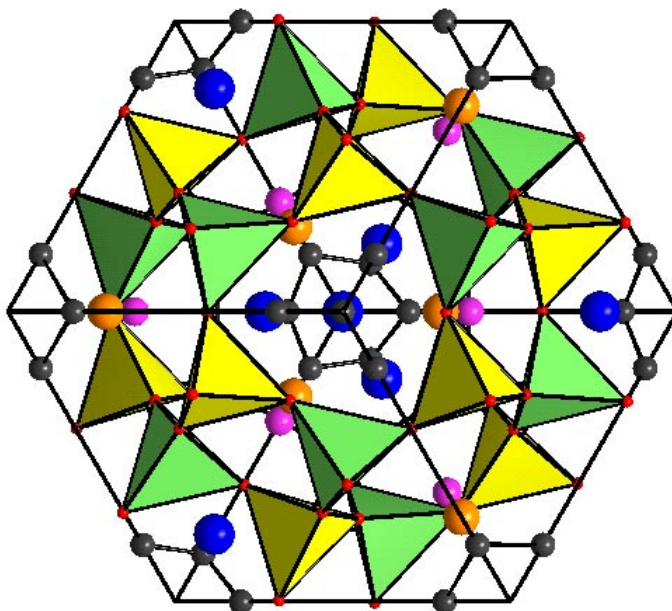
Atom	P $\bar{4}$ 3n	Besetzung	Atome/EZ	x	y	z	B <sup>*)</sup>
Na1	8e	0,53(1) <sup>1)</sup>	4,27(1)	0,188(3)	0,188(3)	0,188(3)	2,5(4) <sup>2)</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 1	8e	0,41 <sup>1)</sup>	3,26	0,143(4)	0,143(4)	0,143(4)	2,5(4) <sup>2)</sup>
Si1	6c	1	6	0,25	0,0	0,5	0,6(1) <sup>3)</sup>
Al1	6d	1	6	0,25	0,5	0,0	0,6(1) <sup>3)</sup>
O1	24i	1	24	0,140(1)	0,4496(7)	0,148(1)	1,0(1)
N1	8e	0,19 <sup>1)</sup>	1,5	0,417(1)	0,417(1)	0,417(1)	5,1(7) <sup>4)</sup>
N2	12i	0,25 <sup>1)</sup>	3,0	0,191(1)	0,0	0,0	5,1(7) <sup>4)</sup>
O2	8e	0,24 <sup>1)</sup>	1,9	0,395(1)	0,395(1)	0,395(1)	5,1(7) <sup>4)</sup>

1)2)3)4) Diese Parameter wurden während der Strukturverfeinerung während der Verfeinerung aufeinander bezogen.

\*) [10<sup>-4</sup> pm<sup>2</sup>]

**Tab. 5.18.** Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] von  $(\text{NH}_4)_{3,21}\text{Na}_{4,19}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith.

Abstände [pm]			Winkel [°]	
Na Koordination				
Na1	O1	3 x 241,2(1)		
Na1	N1	3 x 253,4(2)		
Na1	N2	3 x 239,4(2)		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Koordination				
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 1	O1	274,6(2)		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 1	N1	187,7(2)		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 1	N2	228,6(1)		
SiO <sub>4</sub> Tetraeder				
Si1	O1	4 x 162,0(2)	O1-Si-O1	4 x 108,4(2)
			O1-Si-O1	2 x 111,6(1)
AlO <sub>4</sub> Tetraeder				
Al1	O1	4 x 172,0(1)	O1-Al-O1	4 x 109,1(2)
			O1-Al-O1	2 x 110,2(1)
			Si1-O1-Al1	145,7(1)
N Koordination				
N1	N2	2 x 123,1(1)	N1-N2-N1	134,9(1)

**Abb. 5.40.** Darstellung der Kristallstruktur von  $(\text{NH}_4)_{3,21}\text{Na}_{4,19}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith mit der statistischen Verteilung der  $\text{N}_3^-$  Anionen entlang [111] Sodalith ( $\text{H}_2\text{O}$  blau,  $\text{Na}^+$  rosa,  $\text{NH}_4^+$  orange,  $\text{N}_3^-$  grau,  $\text{SiO}_4^{4-}$  grün,  $\text{AlO}_4^{5-}$ -Tetraeder gelb).



### 5.5. Diskussion

Zur hydrothermalen Darstellung alumosilikatischer Strukturen wie Sodalith und Cancrinit können unterschiedliche Silizium Aluminium Quellen als auch strukturdirigierende Templatmoleküle verwendet werden. So setzte Lemberg [109] bereits Ende des 19. Jahrhunderts Kaolin und Prehnit mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zu Cancrinit und Sodalith um, Friedel [110] führte Synthesen mit Glimmern Natriumhydroxid und Natriumchlorid durch und erhielt Sodalith. Emeleus und Anderson [111] beschrieben hydrothermale Umsetzungen mit Kaolin und Natriumhydroxid zu basischem Sodalith und Cancrinit. Durch zahlreiche systematische Untersuchungen nachfolgender Autoren mit unterschiedlichen potentiellen Templatmolekülen sind eine Reihe von Natriumsalzen bekannt, die unter Verwendung von Kaolin und einer Natriumhydroxid Lösung bevorzugte Gerüststrukturen hervorrufen. Zu den charakteristischen Sodalithbildnern zählen die Natriumhalogenide wie  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaI}$  aber auch  $\text{NaClO}_4$  und andere. Cancrinitbildner hingegen sind unter anderem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ . Eine ausführliche Zusammenfassung über die Synthese in Gegenwart dieser Salze gibt Barrer [3]. Neben diesen spezifisch auf eine Struktur ausgerichteten Moleküle sind einige Natriumsalze bekannt, die die Synthese beider Verbindungen bewirken.  $\text{NaMnO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  und  $\text{NaClO}_2$  gehören ebenfalls wie das von Barrer et al. in Synthesen eingesetzte  $\text{NaN}_3$  [112 - 114].

Die hier durchgeführten polykristallinen Umsetzungen im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{NaN}_3-\text{H}_2\text{O}$  lassen nun in Abhängigkeit von der Molarität der eingesetzten Natriumhydroxid Lösung und der Einwaage des Templats Cancrinit und Sodalith erkennen (Tab. 5.19.). Das einzulagernde Natriumazid stellt mit seiner mesomeren Grenzstruktur [107] eine polymorphe Verbindung dar und kristallisiert sowohl in der monoklin Raumgruppe  $C 2/m$  [115] als auch in der trigonalen Modifikation  $R \bar{3}m$  [116], die nach Überprüfung mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie in den beschriebenen Synthesen als Templatmolekül verwendet worden ist. In Abhängigkeit der experimentellen Parameter ist eine mehr oder weniger ausgedehnte Kokristallisation zu beobachten. Die experimentelle Gestaltung der Synthese kann aber auch nahezu phasenreinen Sodalith oder Cancrinit ergeben. Bei zu geringer Templateinwaage entsteht hingegen zusätzlich zu Sodalith und Cancrinit Zeolith [ICPDS 44/50]. Bei 2-molarer Natriumhydroxid Lösung erhält man unter diesen Bedingungen nur noch Zeolith. Barrer et al. [112] beschrieben hydrothermale Umsetzungen mit Kaolin und Natriumazid und beobachteten ein einphasiges Auftreten beider alumosilikatischer Verbindungen in Abhängigkeit zur Einwaage des Natriumazids.

Aus den infrarotspektroskopischen Untersuchungen der Produkte der vorliegenden Arbeit kann nun bei einer Einwaage von 4,0 g Natriumazid eine stete Koexistenz von Cancrinit und Sodalith geschlossen werden. Der Anteil von Sodalith nimmt mit zunehmender Molarität der Natriumhydroxid Lösung, einem charakteristischen Sodalithbildner [3], zu. Diese Beobachtung wird auch durch die  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spektroskopischen Untersuchungen der 96 h dauernden hydrothermalen Umsetzungen untermauert. Diese weisen bei 4- und 8-molarer NaOH eine vorhandene Zweiphasigkeit nach, die auch in den Infrarotspektren zu beobachten ist. Mit fortschreitender Verlängerung der Syntheszeit auf 240 h kann sowohl aus den NMR Untersuchungen als auch aus Infrarotspektren eine quantitative Abnahme des Sodalith Phasenanteils erkannt werden. Dies zeigen auch Synthesen mit einer 1-molaren Natriumhydroxid Lösung, bei der das Auftreten von Sodalith als Hauptphasenbestandteil bei 96 stündiger Syntheszeit nicht mit der Molarität in Verbindung gebracht werden kann und eine Verlängerung der Umsetzungsdauer Cancrinit ergibt. Zheng et al. [117] beschrieben unter anderem temperatur- und zeitabhängige Untersuchungen der Stabilität von Sodalith und Cancrinit, die im Bayer Prozeß zur Gewinnung von Gibbsit aus Bauxit auskristallisieren. Dabei zeigte sich, daß mit Zunahme der Temperatur aber auch der Syntheszeit Cancrinit die stabilere Struktur unter den beschriebenen Syntheseparametern darstellt.

Wird im folgenden die Einwaage des Templates auf 0,5 g verringert, tritt mit steigender Molarität der Mutterlauge Zeolith, Sodalith und Cancrinit in unterschiedlichen Phasenanteilen auf (Tab. 5.17. Synthesereihe 5). Diese Beobachtungen stehen zum Teil in Übereinstimmung mit den von Barrer et al. [112] beschriebenen Synthesen, der hingegen den Zeolithen nicht beobachtet. Mit der Einwaageerniedrigung ist gleichzeitig eine Verringerung des mit der CHNS-O-Analyse ermittelten Stickstoffgehaltes und ein stark variierender Wassergehalt innerhalb dieser Synthesereihe zu quantifizieren. Eine Betrachtung dieser Wassergehalte mit der Karl-Fischer Titration und der Thermogravimetrie zeigt zudem zum Teil deutliche Unterschiede in der quantitativen Bestimmung. Da ausgewählte Proben mit der KFT mehrmals gemessen worden sind und verschiedene Gehalte an Wasser für eine Probe mit Schwankungen im Größenbereich von bis zu 4 Gew.% bestimmt wurden, muß von einem hygroskopischen Charakter der Syntheseprodukte ausgegangen werden, wie dies vom Hydrosodalith bekannt ist. Dies ist nur möglich, wenn je nach Synthesebedingungen ein mehr oder weniger großer Anteil der Sodalithkäfige beziehungsweise Cancrinitkanäle mit  $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$  gefüllt ist. Im Waschprozeß wird Wasser eingetauscht, im Trockenprozeß reversibel dehydratisiert.

Agrund seiner geringen Einwaage tritt das Natriumazid als strukturdirigierendes Molekül in den Hintergrund und NaOH als charakteristischer Sodalithbildner übernimmt die Funktion des Strukturbildners, der weiterhin den Einbau von Azid in geringen Mengen ermöglicht. Das Auftreten des Zeoliths, dessen Struktur in den Datenbanken nicht verzeichnet ist, kann hingegen nicht erklärt werden, weist aber aufgrund seiner Zusammensetzung von  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_2$  [ICPDS 44/50] eine mögliche Verwandtschaft zur Sodalithstruktur auf. Der Zeolith selbst bildet ein reproduzierbares Ergebnis der Synthese wie die Ansätze mit steigender Molarität zeigen.

Die Verwendung des getrockneten Solgels zeigt im Gegensatz zu Kaolin Cancrinit bei 2- und 8-molarer Mutterlauge und Cancrinit mit geringem Phasenanteil Sodalith bei Verwendung einer 16-molaren NaOH Lösung als Syntheseprodukt. Die Infrarotspektren lassen zudem deutlich erkennbare Absorptionsbanden von Azid neben Carbonat, die in den beschriebenen Cancrinit-synthesen mit einer Einwaage von 4,0 g Natriumazid und 1,0 g Kaolin nicht zu erkennen waren, beobachten. Die gute Ausbildung der Gerüstschwingungen in den Infrarotspektren als auch die Qualität der Pulverdiffraktogramme weisen in allen drei Synthesen mit dem Solgel auf eine hohe Kristallinität der Proben hin. Im Fall der 16-molaren Umsetzung mit 0,5 g Natriumazid zeigt sich hier auch ein für die geringe Einwaage überraschend hoher Stickstoffgehalt. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Synthese mittels Solgel wesentlich unempfindlicher auf geringe Templatkonzentrationen reagiert. In Abhängigkeit der Vorstrukturierung der eingesetzten Si/Al Quelle kann bei Verwendung eines Solgels von einer bevorzugten Bildung von Cancrinit ausgegangen werden.

Infrarotspektroskopische und röntgenographische (Guinier Methode) Beschreibungen der einkristallinen Syntheseprodukte der Hochdruck- Hochtemperaturhydrothermalsynthese mit der Kaliumbromid Technik weisen eine eindeutige Einphasigkeit der Produkte auf. Auch hier ergeben sich in Abhängigkeit zu der eingesetzten Molarität der Natriumhydroxid Lösung Sodalith beziehungsweise Cancrinit. Dabei zeigen sich unterschiedliche Strukturierungen der Frequenzlagen und Intensität der asymmetrischen Streckschwingungen der eingelagerten Azid Moleküle, die in Abhängigkeit zur Struktur durch die unterschiedliche kristallographische Umgebung des  $\text{N}_3^-$  in der Struktur zu erklären sind. Natriumazid selbst läßt feinstrukturierte Schwingungsbanden im Spektralbereich der asymmetrischen Streckschwingungen erkennen. Infrarotspektren der Produkte mit eingebautem Azid zeigen stets mehrere Banden aufgrund der Mehrphasigkeit der hydrothermalen Umsetzungen.

Die anschließende Einkristallstrukturverfeinerung von Sodalith und Cancrinit als auch Strukturverfeinerungen an polykristallinem Sodalith zeigt eine mit den Angaben der Literatur in guter Übereinstimmung stehende Gerüststruktur, aber eine starke Verzerrung (Matrixeffekt) des linear gebauten Azid Anions im Sodalith und Cancrinit mit resultierenden Winkel von  $135^\circ$  und  $162^\circ$ . Dieser gewinkelte Aufbau des in den  $\beta$ -Käfig des Sodalith beziehungsweise in den Kanal des Cancrinit eingelagerten Templates kann mit dem notwendigen Ladungsausgleich zwischen dem negativ geladenen Azid Anion und der positiven Ladungssphäre der Käfige, die durch die eingebauten Kationen hervorgerufen wird, erklärt werden. Dieser Ausgleich ist um so effektiver, je kürzer der Abstand zwischen diesen beiden Ladungen ist. Daher verschiebt sich das mittlere Stickstoffatom in Richtung der positiven Ladung und bewirkt einen gewinkelten Aufbau des Anions durch die Lokalisierung von Elektronen am Zentralstickstoffatom.

**Tab. 5.19.** Phasenbeziehungen der Synthesen im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{NaN}_3-\text{H}_2\text{O}$  bei 456 K. Fettgedruckt sind die Hauptphasenbestandteile der Synthesen.

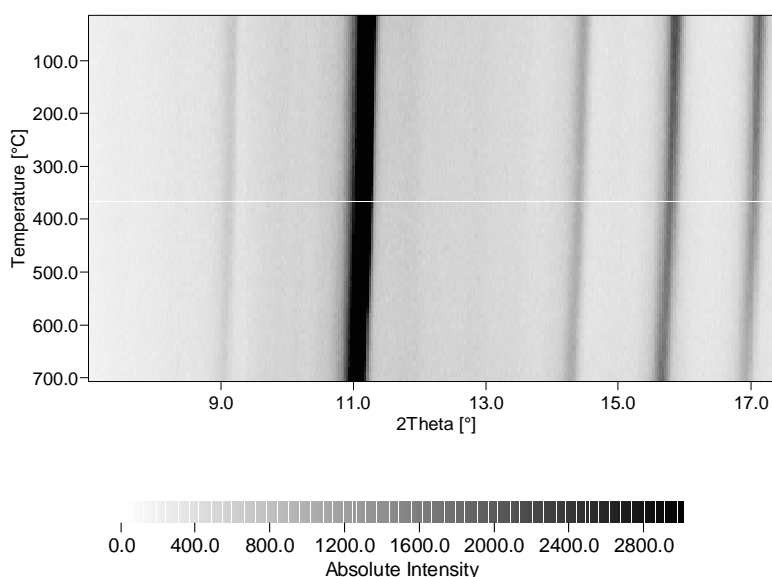
Nr	NaOH [M]	Zeit [h]	Si/Al [g]	$\text{NaN}_3$ [g]	Phasenanteile
1a	2	96	1,0 Kaolin	4,0	<b>Cancrinit</b> + Sodalith
1b	4	96	1,0 Kaolin	4,0	<b>Cancrinit</b> + Sodalith
1c	8	96	1,0 Kaolin	4,0	<b>Cancrinit</b> + Sodalith
2a	2	240	1,0 Kaolin	4,0	<b>Cancrinit</b> + Sodalith
2b	4	240	1,0 Kaolin	4,0	<b>Cancrinit</b> + Sodalith
2c	8	240	1,0 Kaolin	4,0	<b>Cancrinit</b> + Sodalith
3a	1	96	1,0 Kaolin	4,0	<b>Sodalith</b> + Cancrinit
3b	1	240	1,0 Kaolin	4,0	<b>Cancrinit</b> + Sodalith
4a	16	96	1,0 Kaolin	4,0	<b>Sodalith</b> + Cancrinit
4b	16	240	1,0 Kaolin	4,0	<b>Sodalith</b> + Cancrinit
5a	2	96	1,0 Kaolin	0,5	<b>Zeolith</b>
5b	4	96	1,0 Kaolin	0,5	<b>Sodalith</b> + Cancrinit + Zeolith
5c	8	96	1,0 Kaolin	0,5	<b>Sodalith</b> + Cancrinit + Zeolith
5d	16	96	1,0 Kaolin	0,5	<b>Sodalith</b> + Zeolith
6a	2	96	1,0 Solgel	4,0	<b>Cancrinit</b>
6b	8	96	1,0 Solgel	4,0	<b>Cancrinit</b>
7a	16	96	1,0 Solgel	0,5	<b>Cancrinit</b> + Sodalith + Zeolith

## 6. Hochtemperaturmessungen

### 6.1. Ergebnisse im System $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaCl}$

#### 6.1.1. Röntgenpulverdiffraktometrie an $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$ Sodalith

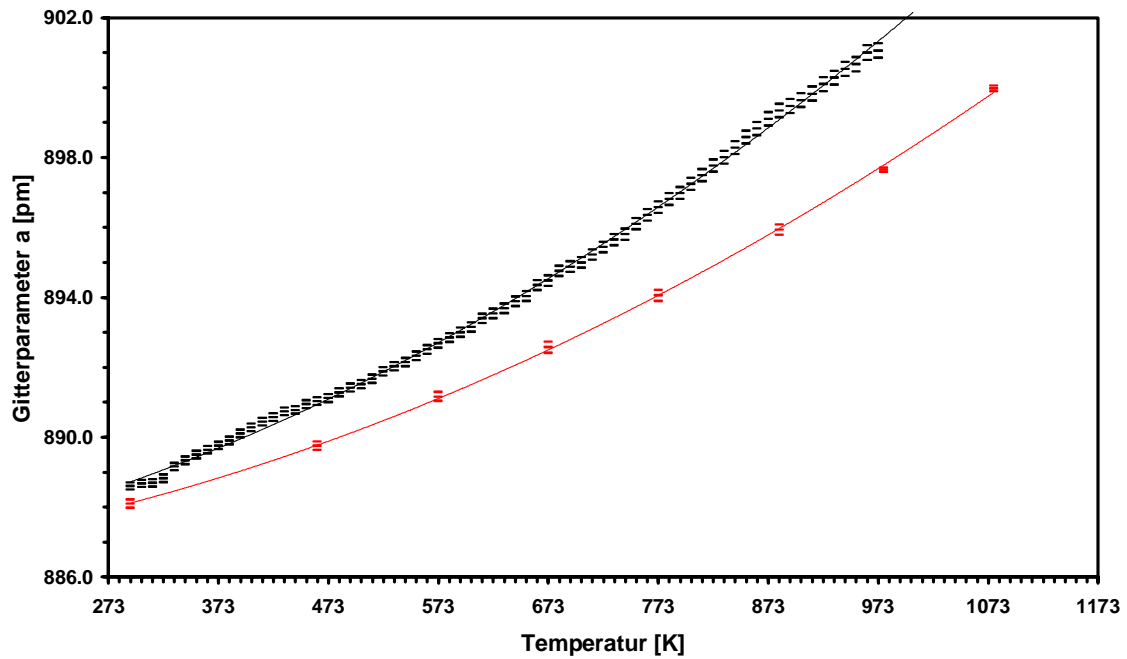
Einkristalle von  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith für die nachfolgenden Untersuchungen wurden von J.-Ch. Buhl zur Verfügung gestellt. Zunächst wurden Hochtemperaturmessungen auf einem Pulverdiffraktometer zur Quantifizierung des Gitterparameters durchgeführt. Die röntgenographischen Daten sollen dabei zum Verständnis der anschließenden infrarotspektroskopischen Untersuchungen beitragen. Den temperaturabhängigen Verlauf der Interferenzlinien der mit der Bühler Kamera gewonnenen röntgenographischen Daten des  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith im Beugungsbereich zwischen  $7^\circ$  und  $17,5^\circ 2\theta$  zeigt die Abbildung 6.1.. Bei Temperaturen von 293 K bis 973 K läßt sich eine Zunahme der Größe des kubischen Gitterparameters  $a$  sowie Änderungen in den Intensitäten der (200), (211), (310), (222) und (321) Reflexe mit Erhöhung der Temperatur erkennen.



**Abb. 6.1.** Temperaturabhängiger Verlauf der (200), (211), (310), (222) und (321) Interferenzlinien von  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith zwischen 293 K und 973 K im Beugungsbereich von  $7^\circ$  bis  $17,5^\circ 2\theta$ .

Die nachfolgende quantitative Auswertung der Hochtemperaturmessung des  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith zur Bestimmung des kubischen Gitterparameters  $a$  weist auf eine nicht lineare Expansion der alumosilikatischen Gerüststruktur im Temperaturbereich zwischen 293 K und

973 K hin. Abbildung 6.2. beschreibt den Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit denen von Henderson und Taylor [100], die mit acht Meßpunkten das thermische Verhalten des  $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodaliths bis 1078 K darstellten und den Expansionsverlauf mit einer Funktion zweiten Grades beschreiben konnten.

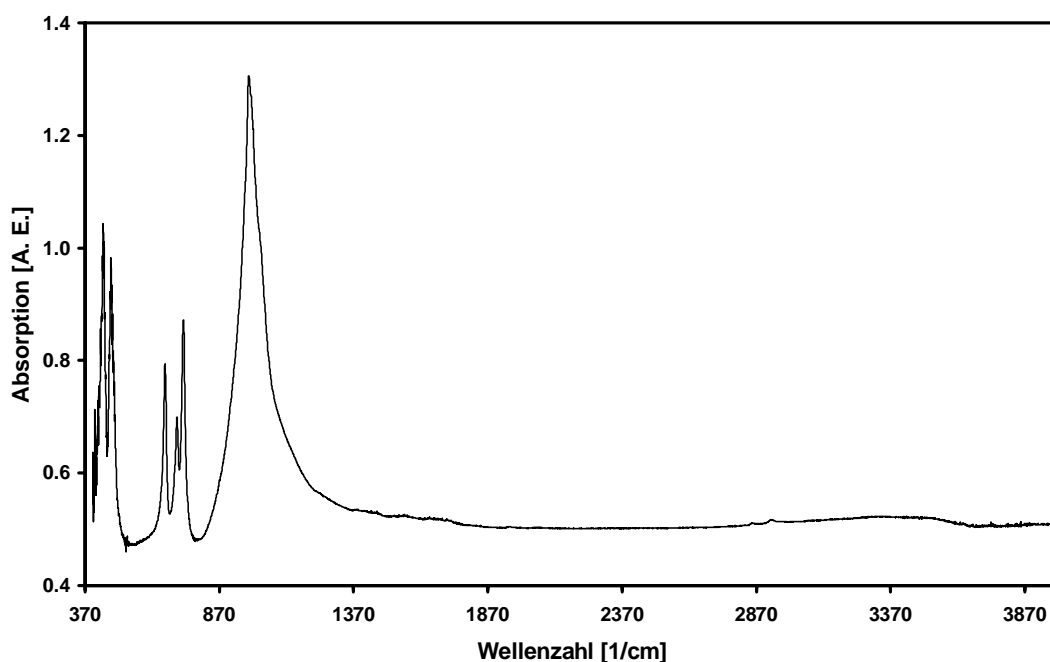


**Abb. 6.2.** Vergleich der temperaturabhängigen Expansion des Gitterparameters von  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith dieser Arbeit (schwarz) mit den Daten von Henderson und Taylor [100] (rot).

6.1.2. Infrarotspektroskopie an  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith in Natriumchlorid Matrix

Einkristallproben von  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith wurden für Hochtemperaturmessungen in einer Natriumchlorid Matrix aufbereitet und in 10 K Meßschritten mit einer Aufheizrate von  $3 \text{ K/min}^{-1}$  in einem Temperaturbereich von 293 K bis 893 K untersucht.

Das Infrarotspektrum des  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith bei 293 K in Abbildung 6.3. zeigt neben den charakteristischen Gerüstschwingungen der alumosilikatischen Struktur [88 – 91] Deformationsschwingungen  $\delta$  als auch symmetrische  $\nu_s$  und asymmetrische  $\nu_{as}$  Streckschwingungen eingelagerter Wassermoleküle geringer Intensität. Die während der Synthese eingelagerten Chlorid Anionen  $\text{Cl}^-$  sind hingegen im mittleren Infrarot nicht zu beobachten.

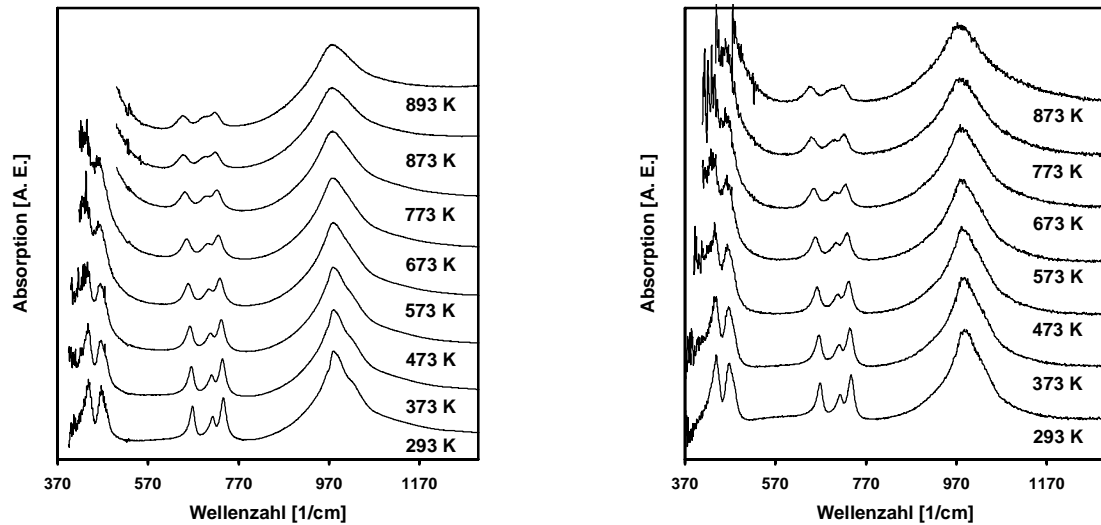


**Abb. 6.3.** Infrarotspektrum von  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith in Natriumchlorid Matrix bei 293 K.

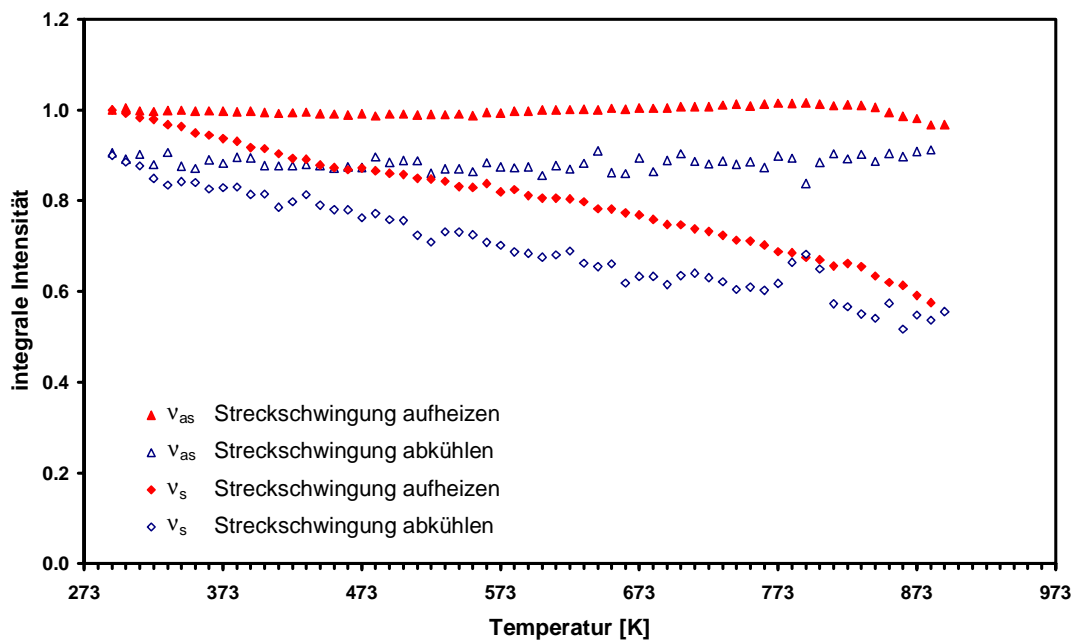
Die asymmetrischen Gerüstschwingungen im Spektralbereich zwischen  $860 \text{ cm}^{-1}$  und  $1200 \text{ cm}^{-1}$  in Abbildung 6.4. lassen mit Zunahme der Temperaturerhöhung eine Frequenzverschiebung von  $980 \text{ cm}^{-1}$  bei 293 K auf  $990 \text{ cm}^{-1}$  nach erfolgter Abkühlung sowie eine Verbreiterung an Hand der Halbwertsbreiten erkennen.

Mit der Temperaturerhöhung ist zudem eine irreversible Abnahme der integralen

Intensitäten, die in Abbildung 6.5. als Funktion der Temperatur aufgetragen sind, verbunden und durch die Eintrübung des Präßling während der Messung erklärbar.



**Abb. 6.4.** Temperaturabhängige Infrarotspektren von  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith während des Aufheiz- (links) und Abkühlprozesses (rechts).

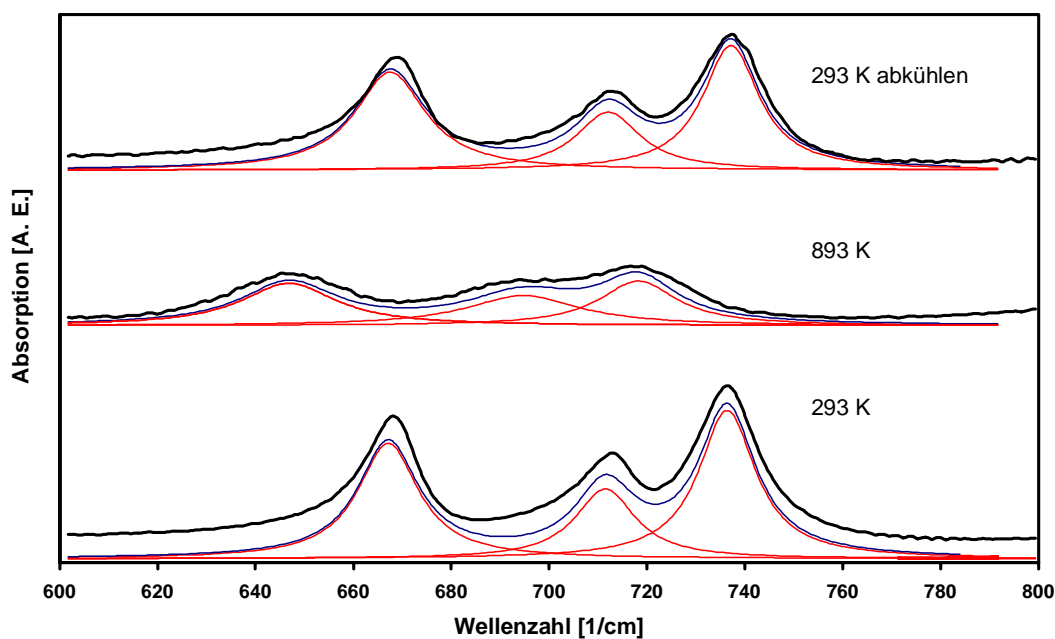


**Abb. 6.5.** Temperaturabhängige Darstellung der normierten integralen Intensitäten der symmetrischen und asymmetrischen Gerüstschwingungen.

Die Profilauswertungen der symmetrischen Gerüstschwingungen  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  mit einer



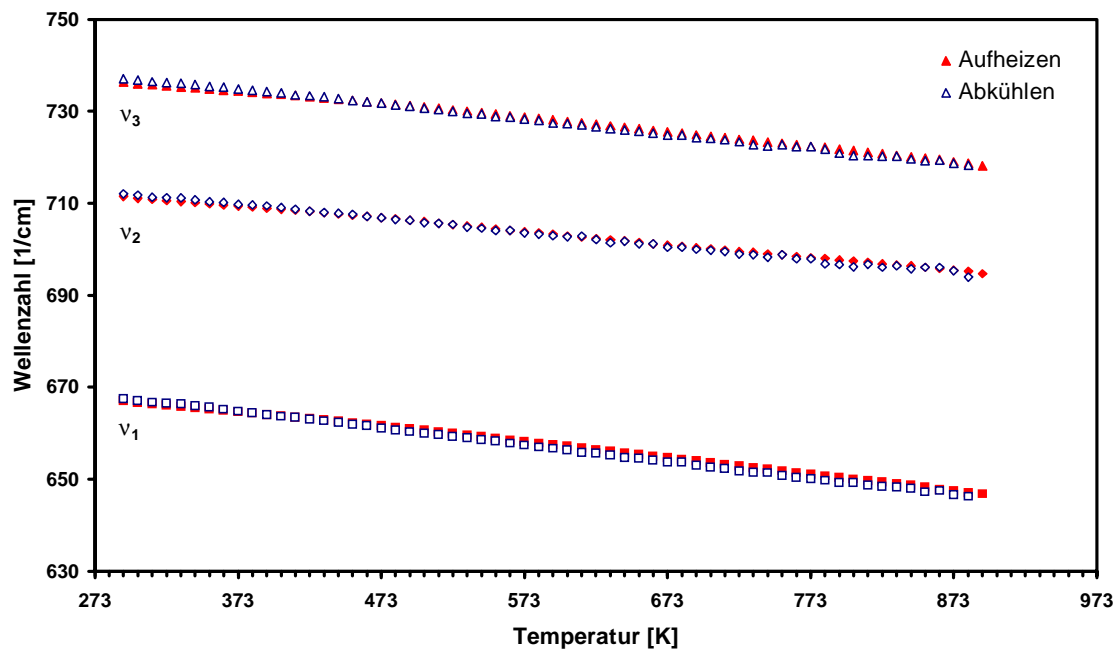
Lorentz Funktion zur Bestimmung der Frequenzlagen und integralen Intensitäten (Abb. 6.6.) ergeben parallel der Expansion der Gerüststruktur, die aus den röntgenographischen Hochtemperaturmessungen abzuleiten ist, eine nicht lineare Verschiebung von  $667,13 \text{ cm}^{-1}$ ,  $711,50 \text{ cm}^{-1}$  und  $736,39 \text{ cm}^{-1}$  bei  $293 \text{ K}$  zu geringeren Wellenzahlen bei Temperaturerhöhung auf  $646,81 \text{ cm}^{-1}$ ,  $694,73 \text{ cm}^{-1}$  und  $718,24 \text{ cm}^{-1}$ . Mit dem Abkühlen der alumosilikatischen Gerüststruktur zeigt sich hingegen ein wiedereinsetzender „Hard Mode“ Shift auf  $667,54 \text{ cm}^{-1}$ ,  $712,05 \text{ cm}^{-1}$  und  $737,16 \text{ cm}^{-1}$  für  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  mit linearem Charakter. Die erkennbare Differenz zwischen den Ausgangs- und Endlagen der symmetrischen Gerüstschwingungen sind mit einer Dehydratisierung des Sodalith, dessen Infrarotspektrum bei  $293 \text{ K}$  Absorptionsbanden eingelagerter Wassermoleküle (Abb. 6.3.) aufweist, zu erklären. Durch die Entwässerung resultiert ein geringerer Gitterparameter, der sich in größeren Wellenzahlen für diese Schwingungsbanden widerspiegelt (Abb. 6.7.).



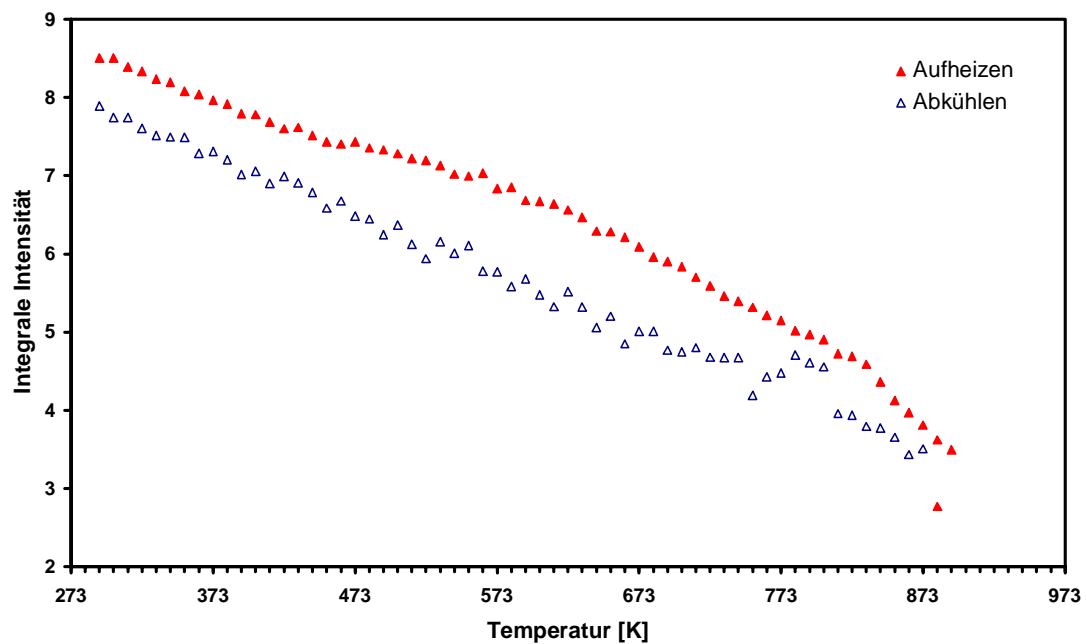
**Abb. 6.6.** Lorentz Profilanalyse der symmetrischen Gerüstschwingungen  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  von  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith bei angegebenen Temperaturen (schwarz gemessene Spektren, rot Lorentz Kurven, blau resultierende Spektren).

Die Gerüstschwingung  $\nu_3$  zeigt mit einsetzender Temperaturerhöhung eine irreversible Reduktion der integralen Intensität. Nach Creighton et al. [38] besteht eine Beziehung zwischen der integralen Intensität und dem Expansionsgrad der Sodalithstruktur. Der irreversible Charakter der Intensitätsabnahme, der sich in dieser Messung beobachten läßt,

ist durch die experimentell bedingte Eintrübung des Natriumchlorid Preßling zu erklären (Abb. 6.5. und 6.8.).



**Abb. 6.7.** Temperaturabhängiger Verlauf der symmetrischen Gerüstschwingungen  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  von  $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith.

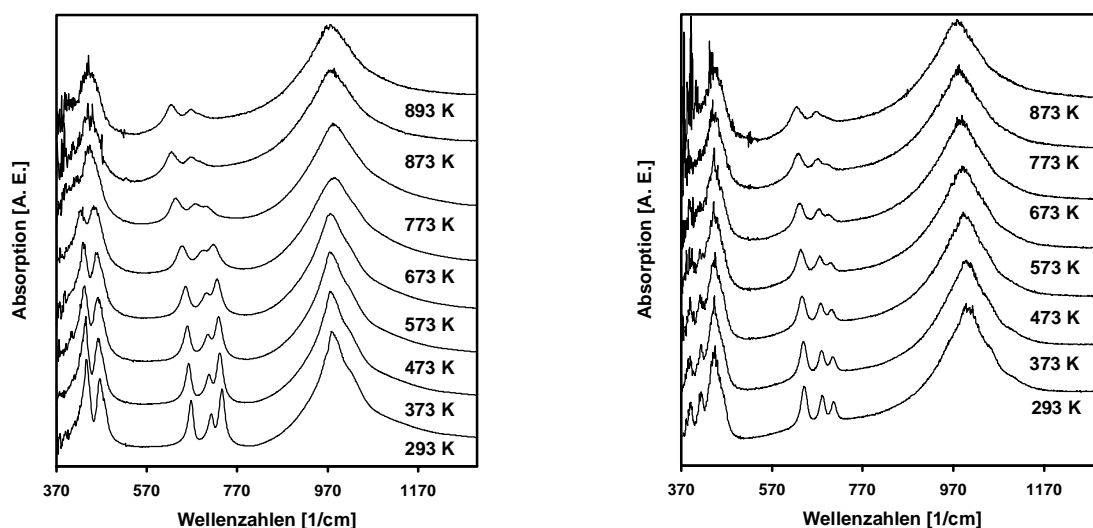


**Abb. 6.8.** Temperaturabhängiger Verlauf der integralen Intensität der  $\nu_3$  Gerüstschwingung von  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith.

Die Deformationsschwingungen der Sodalith Struktur bei  $438\text{ cm}^{-1}$  und  $466\text{ cm}^{-1}$  zeigen ähnlich den symmetrischen und asymmetrischen Gerüstschwingungen eine Frequenzverschiebung der Bandenlagen während der Hochtemperaturmessung. Mit Zunahme der Temperatur kann eine Verlagerung zu kleineren Wellenzahlen aus Abbildung 6.4. parallel der Änderung des Gitterparameters der Struktur geschlossen werden, die sich bei einsetzender Temperaturniedrigung und Erreichen der Raumtemperatur auf die Ausgangsfrequenzen zurückverschiebt.

6.1.3. Infrarotspektroskopie an  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith in Kaliumbromid Matrix

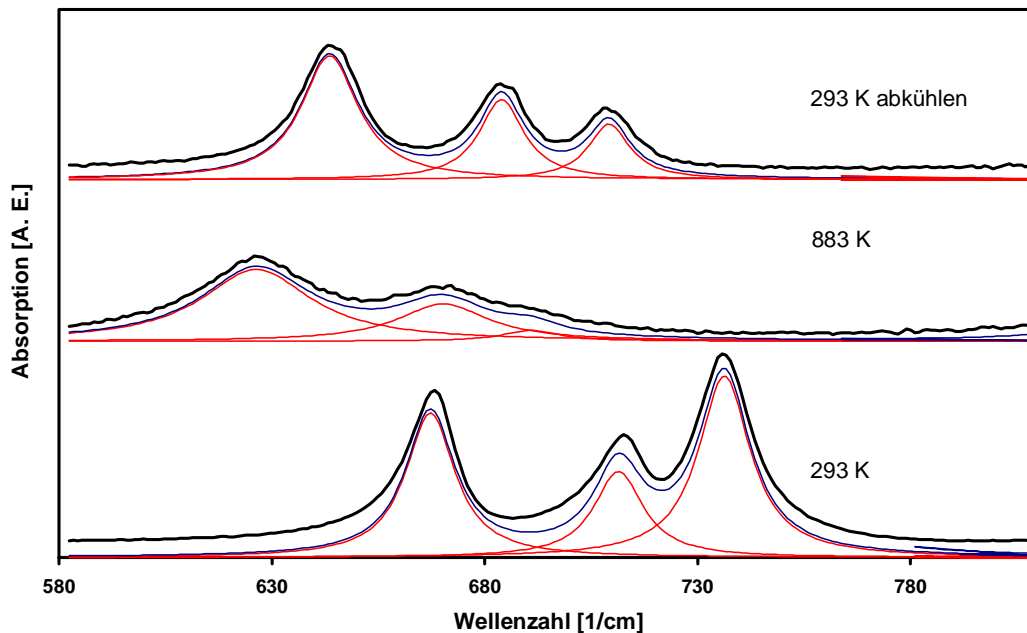
Auch hier wurden wieder Einkristalle von  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith verwendet. Die KBr-Preßlinge wurden in 10 K Meßschritten mit einer Aufheizrate von  $3 \text{ K/min}^{-1}$  im Temperaturbereich von 293 K bis 893 K untersucht. Die Betrachtung der asymmetrischen Gerüstschwingungen des  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith (Abb. 6.9.) in Kaliumbromid zeigt eine irreversible, temperaturabhängige Frequenzverschiebung von  $977 \text{ cm}^{-1}$  bei 293 K auf  $1000 \text{ cm}^{-1}$  nach Abkühlung des Sodalith, mit der ebenfalls eine Verbreiterung dieser Schwingungsmoden verbunden ist. Aus den integralen Intensitäten dieses Spektralbereiches kann vergleichbar den Messungen in Natriumchlorid eine irreversible Abnahme durch die experimentell bedingte Eintrübung des Preßlings beobachtet werden.



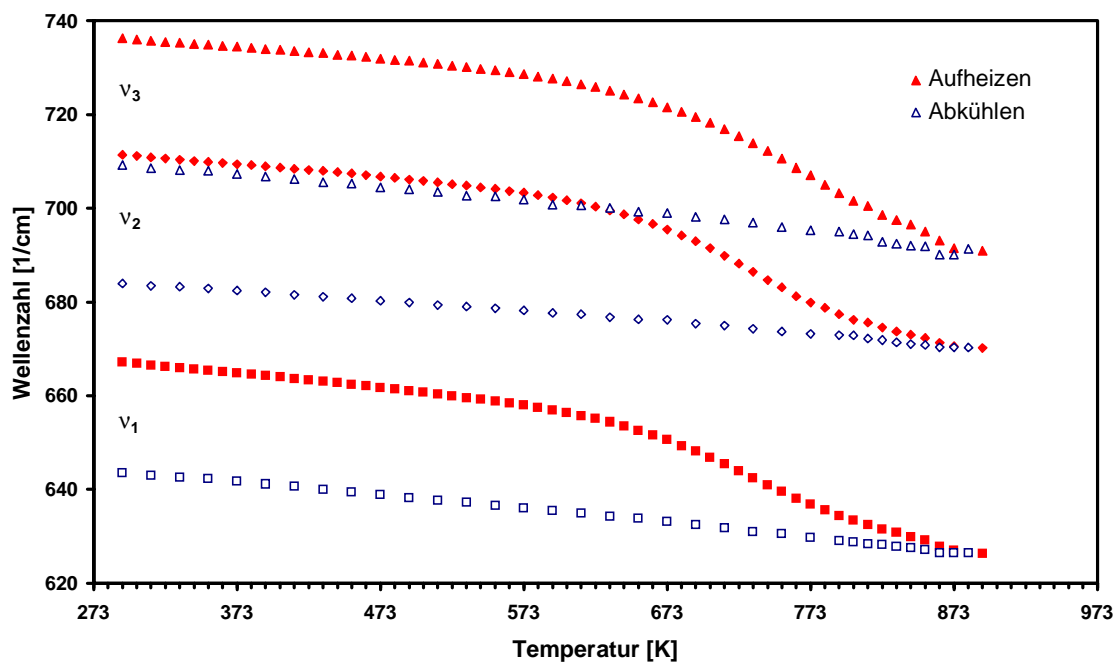
**Abb. 6.9.** Temperaturabhängige Infrarotspektren von  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith während des Aufheiz- (links) und Abkühlprozesses (rechts).

Die Profilauswertung der symmetrischen Schwingungsbanden (Abb. 6.10.), deren Frequenzlagen im 293 K Infrarotspektrum mit Lorentz Oszilatoren bei  $667,17 \text{ cm}^{-1}$ ,  $711,39 \text{ cm}^{-1}$  und  $736,26 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt wurden, weisen in Abbildung 6.11. eine thermisch induzierte Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen bei Temperaturerhöhung bis 893 K auf. Die Verlagerungen der Moden  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  bis 623 K sind durch eine nicht lineare Abhängigkeit ähnlich den Ergebnissen der symmetrischen Gerüstschwingungen in Natriumchlorid gekennzeichnet und gehen oberhalb der genannten Temperatur von 623 K in einen Verlauf stärkerer Verschiebung über. In der Abkühlphase kann für  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  hingegen eine lineare Frequenzverschiebung zu größeren Wellenzahlen mit Positionen bei

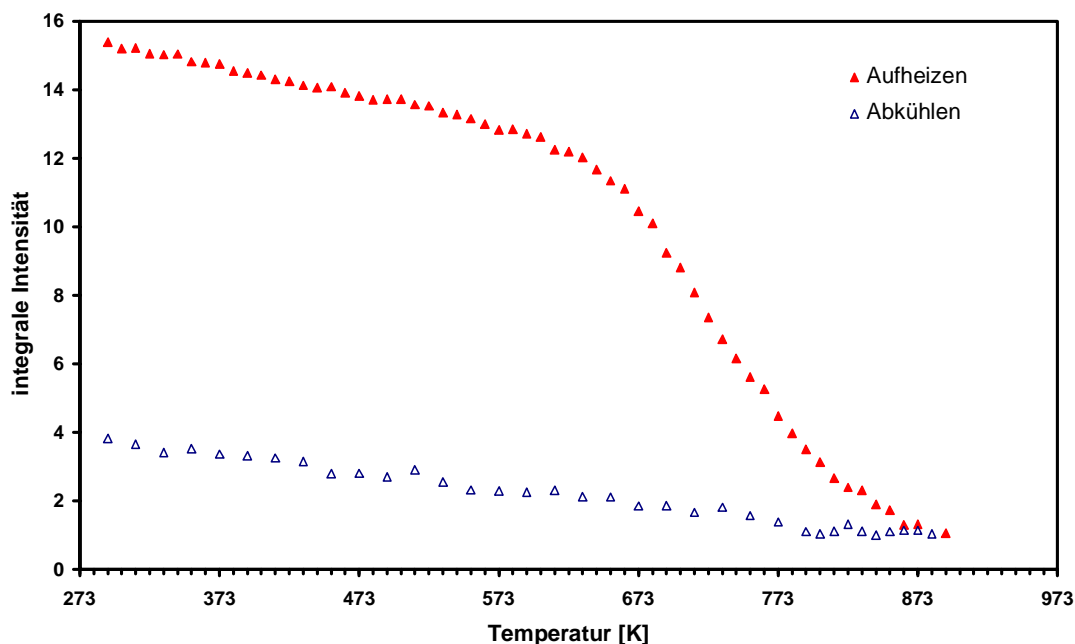
629,11  $\text{cm}^{-1}$ , 672,93  $\text{cm}^{-1}$  und 695,10  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet werden. Ab 623 K setzt neben den beschriebenen Frequenzverlagerungen der symmetrischen Gerüstschwingungen eine deutliche irreversible Abnahme der integralen Intensität von  $\nu_3$  ein (Abb. 6.12.).



**Abb. 6.10.** Lorentz Profilanalyse der symmetrischen Gerüstschwingungen  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  von  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith bei angegebenen Temperaturen (schwarz gemessene Spektren, rot Lorentz Kurven, blau resultierende Spektren).



**Abb. 6.11.** Temperaturabhängiger Verlauf der symmetrischen Gerüstschwingungen  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  von  $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith.

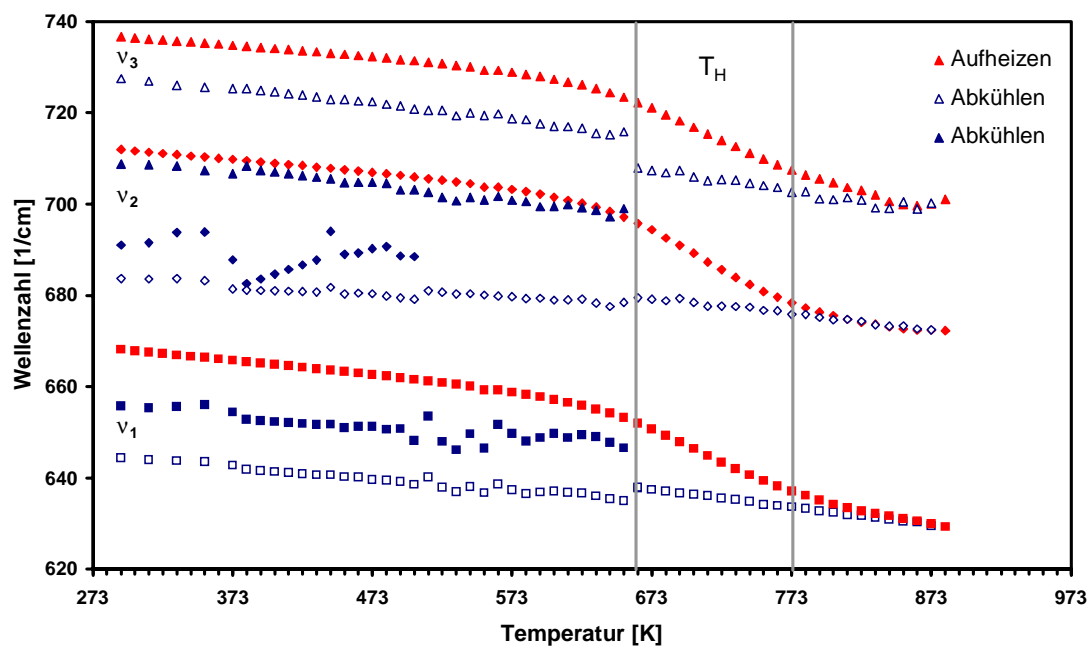


**Abb. 6.12.** Temperaturabhängiger Verlauf der integralen Intensität der  $\nu_3$  Gerüstschwingung von  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith.

Die in Abbildung 6.9. dargestellten Deformationsschwingungen bei  $434\text{ cm}^{-1}$  und  $467\text{ cm}^{-1}$  zeigen vergleichbar den symmetrischen Streckschwingungen eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen bei Erhöhung der Temperatur. Mit der Änderung der Lagen der Deformationsschwingungen ist eine zunehmende Reduktion der Intensität der  $434\text{ cm}^{-1}$  Schwingungsbande zu erkennen. Bei weiter steigender Temperatur ab  $873\text{ K}$  kann ausschließlich eine Absorptionsbande bei  $442\text{ cm}^{-1}$  mit einer zu kleineren Wellenzahlen vorgelagerten Schulter in diesem Spektralbereich erkannt werden. Die Frequenz dieser Absorptionsbande verbleibt bei Abnahme der Temperatur konstant und die Ausprägung zweier zusätzlicher Schwingungsbanden bei  $415\text{ cm}^{-1}$  und  $391\text{ cm}^{-1}$  ist in den in Abbildung 6.9. dargestellten Infrarotspektren des  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith zu beobachten.

### 6.1.4. Infrarotspektroskopie an $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$ Sodalith in Kaliumbromid Matrix mit erhöhter Aufheizrate

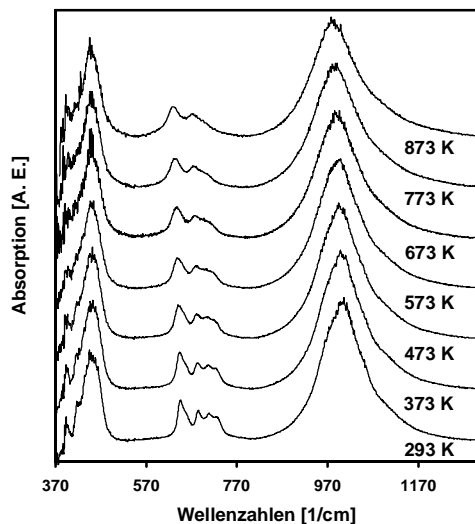
Temperaturabhängige Untersuchungen an  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith in einer Kaliumbromid Matrix sind mit einer erhöhten Aufheizrate von  $4 \text{ K min}^{-1}$  durchgeführt worden. Der Verlauf der symmetrischen Gerüstschwingungen  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  als Funktion der Temperatur (Abb. 6.13.) zeigt beim Aufheizen des  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith ein den vorangegangenen Messungen in Kaliumbromid analoges Verhalten der Frequenzverschiebungen zu kleineren Wellenzahlen. Während der Temperaturerniedrigung ist zwischen 773 K und 663 K ein Bereich, der im folgenden als  $T_H$  (Homogenisierungstemperatur) bezeichnet wird, zu beobachten, in dem eine Aussage über eine eindeutige Profilauswertung mit drei oder sechs Lorentz Oszilatoren nicht möglich erscheint. Unterhalb von 663 K hingegen ist in diesem Spektralbereich eine Aufspaltung in den Infrarotspektren in Abbildung 6.14. zu erkennen und eine Profilauswertung mit sechs Lorentz Oszilatoren durchzuführen (Abb. 6.15.).



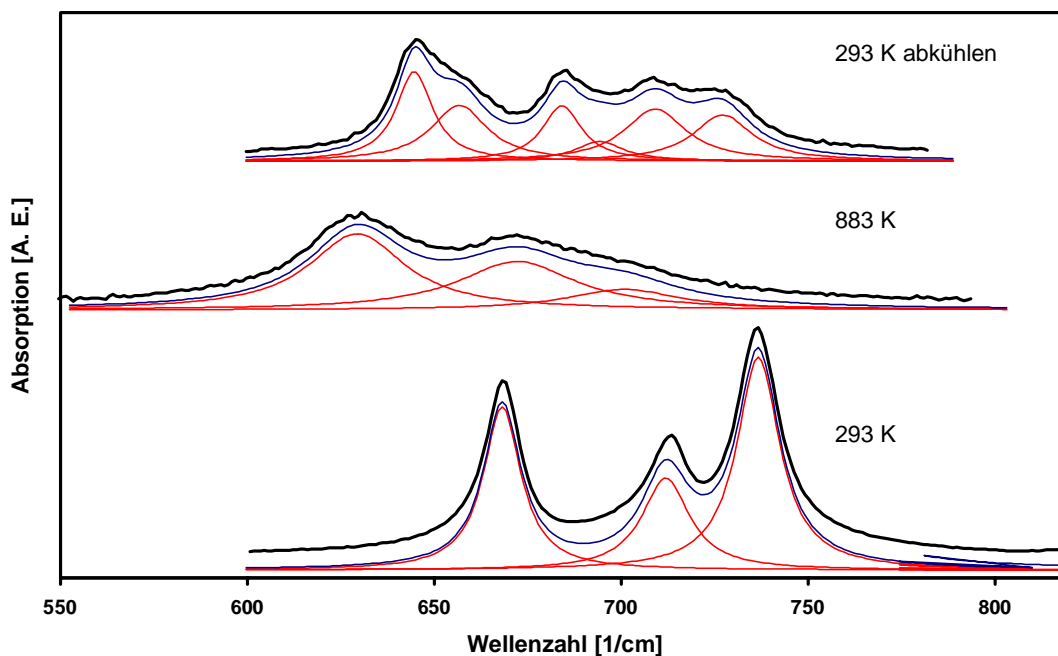
**Abb. 6.13.** Temperaturabhängige Aufspaltung der symmetrischen Gerüstschwingungen  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  von  $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith ( $T_H$  bezeichnet den Bereich der Homogenisierungstemperatur zwischen 663 K und 773 K).

Bei Erreichen der Raumtemperatur ergeben somit sich Frequenzen von  $644,43 \text{ cm}^{-1}$  und  $655,78 \text{ cm}^{-1}$  für  $\nu_1$ ,  $683,68 \text{ cm}^{-1}$  und  $691,06 \text{ cm}^{-1}$  für  $\nu_2$  sowie  $708,79 \text{ cm}^{-1}$  beziehungsweise

727, 48  $\text{cm}^{-1}$  für  $\nu_3$ . Die integrale Intensität der  $\nu_3$  Gerüstschwingung läßt ebenfalls eine irreversible Abnahme und einen den Messungen in Kapitel 6.1.3. vergleichbaren temperaturabhängigen Verlauf erkennen (Abb. 6.16.). Entsprechend der beobachtenden Aufspaltung der symmetrischen Streckschwingungen ab 663 K resultieren zwei Intensitäten für  $\nu_3$ .

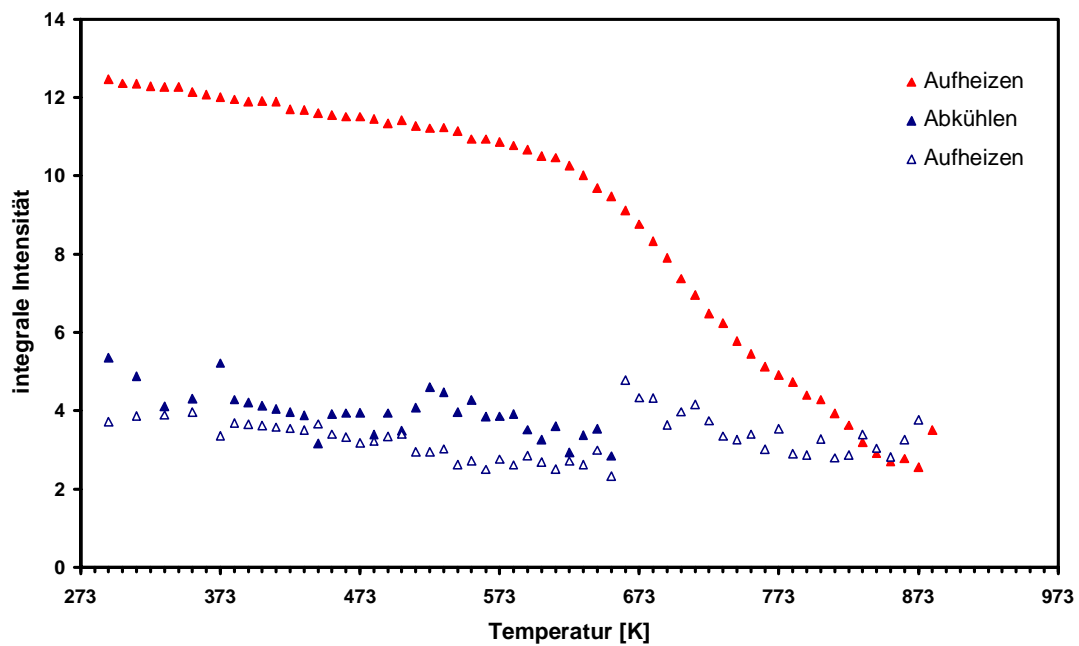


**Abb. 6.14.** Temperaturabhängige Infrarot-spektren von  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith während des Abkühlprozesses. Erkennbar ist die Aufspaltung der symmetrischen Streckschwingungen.



**Abb. 6.15.** Lorentz Profilanalyse der symmetrischen Gerüstschwingungen  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  von  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith bei angegebenen Temperaturen (schwarz gemessene Spektren, rot Lorentz Kurven, blau resultierende Spektren).





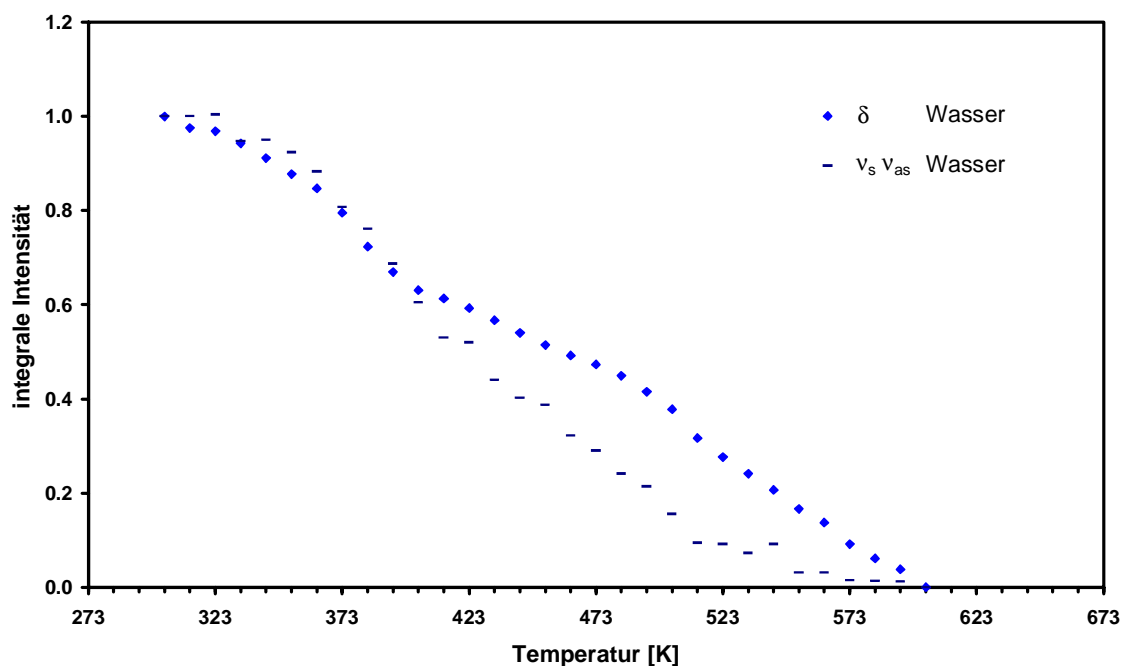
**Abb. 6.16.** Temperaturabhängiger Verlauf der integralen Intensität der  $\nu_3$  Gerüstschwingung von  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{Cl}_2)$  Sodalith. Entsprechend der temperaturabhängigen Aufspaltung der symmetrischen Gerüstschwingungen resultieren im Abkühlprozeß unterhalb von 663 K zwei integrale Intensitäten für  $\nu_3$ .

## 6.2. Ergebnisse im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$

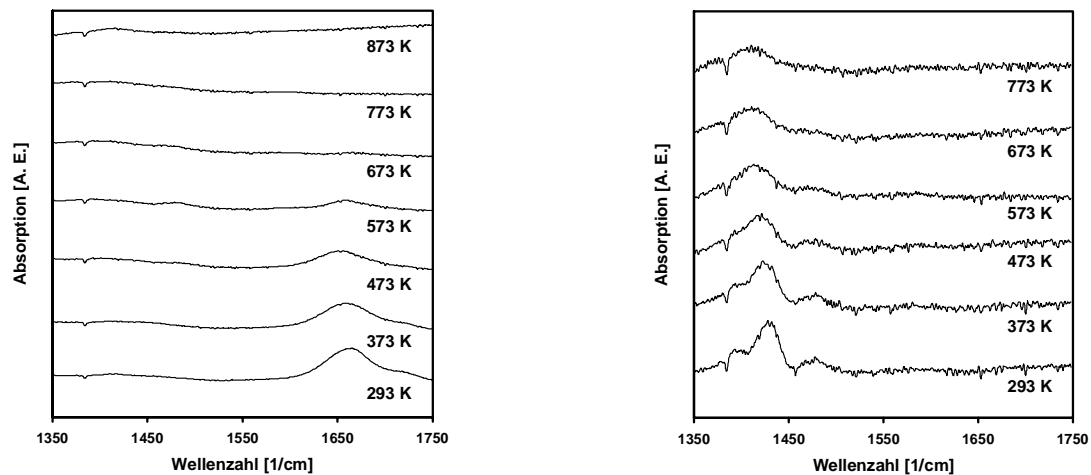
### 6.2.1. Infrarotspektroskopie an $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ Sodalith in NaCl Matrix

Temperaturabhängige Messungen an  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$  Sodalith (Darstellung vgl. Kapitel 4.1.) in Natriumchlorid Matrix wurden in 10 K Meßschritten mit einer Heizrate von  $3 \text{ K/min}^{-1}$  in einem Temperaturbereich von 293 K bis 873 K durchgeführt.

Das Infrarotspektrum des Hydrosodalith wurde bereits in Kapitel 4.1. beschrieben. Die quantitative Betrachtung der mit Temperaturerhöhung einhergehenden Abnahme der integralen Intensitäten der beschriebenen Deformations- und Streckschwingungen des eingelagerten Wassers läßt eine bei 603 K abgeschlossene irreversible Dehydratisierung der Gerüststruktur erkennen (Abb. 6.17.). Der Verlauf der Entwässerung ist hierbei durch Unstetigkeiten in den Deformations- und Streckschwingungen gekennzeichnet und kann mit der stufenweisen Dehydratisierung des  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$  Sodalith, die von Felsche und Luger [72] beschrieben worden ist, erklärt werden.

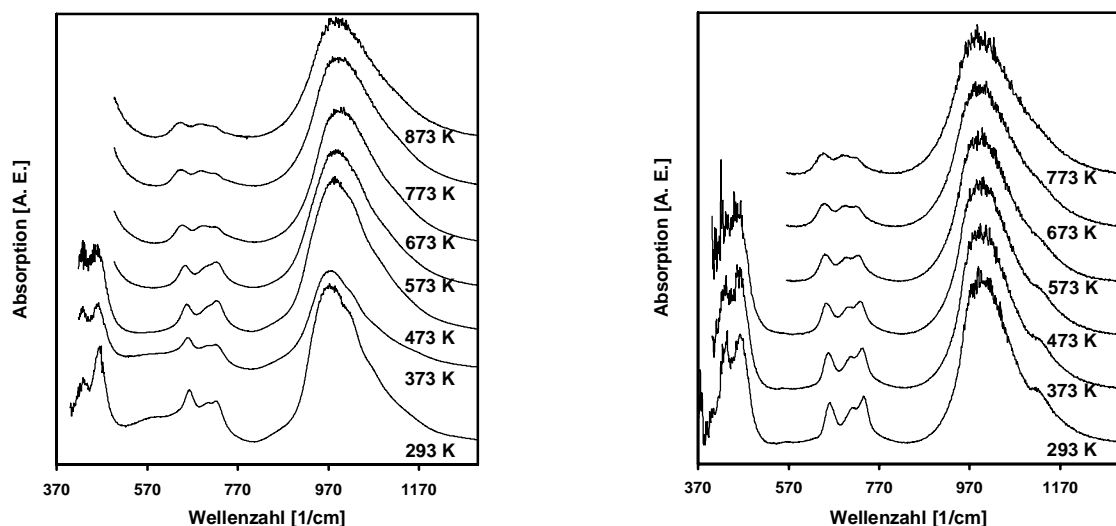


**Abb. 6.17.** Temperaturabhängige Darstellung der normierten integralen Intensitäten der Deformationsschwingungen  $\delta$  sowie der symmetrischen  $\nu_s$  und asymmetrischen  $\nu_{as}$  Streckschwingungen der eingelagerten Wassermoleküle von Hydrosodalith.



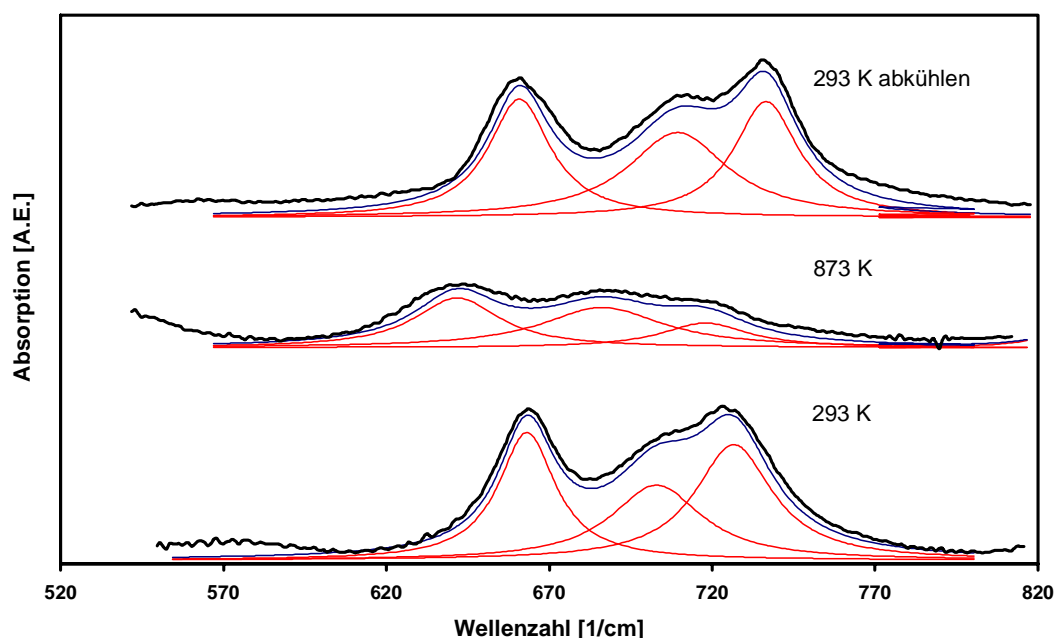
**Abb. 6.18.** Temperaturabhängige Infrarotspektren von  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$  Sodalith der Templatbanden während des Aufheiz- (links) und Abkühlprozesses (rechts).

Die asymmetrischen Streckschwingungen der Carbonat Anionen  $\text{CO}_3^{2-}$  sind bei 293 K als intensitätsschwache, aufgespaltene Absorptionsbande zu erkennen. Mit fortschreitender Erhöhung der Temperatur und anschließendem Abkühlen des  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$  Sodalith kann eine Zunahme der Intensität dieser Schwingungsbande aus der Abbildung 6.18. beobachtet werden, die mit einer möglichen Rekristallisation der Carbonat Gruppe erklärt werden kann.

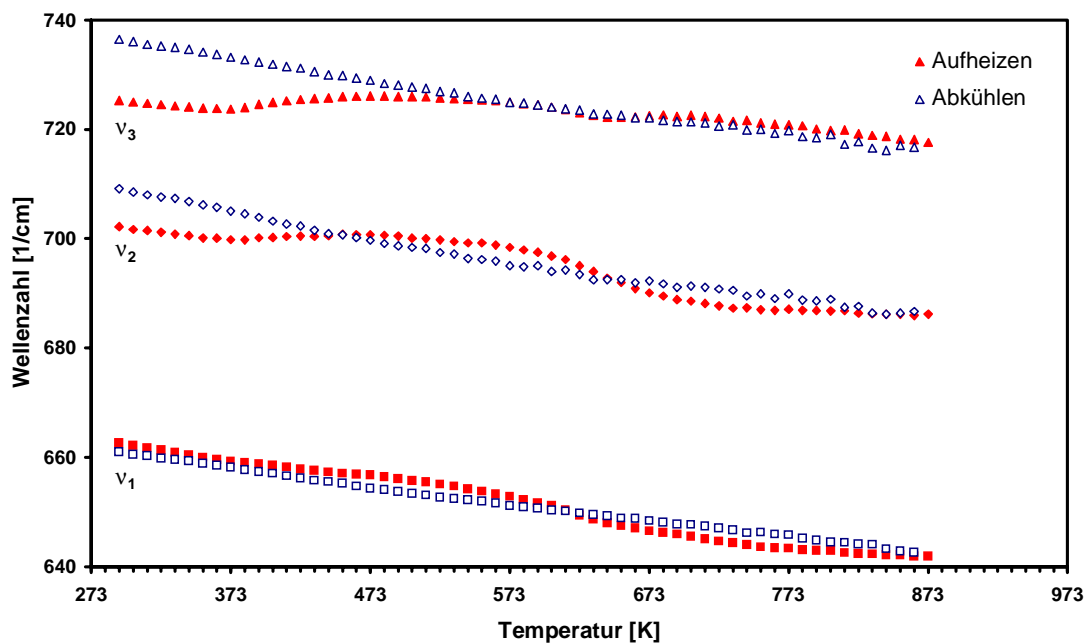


**Abb. 6.19.** Temperaturabhängige Infrarotspektren von  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$  Sodalith während des Aufheiz- (links) und Abkühlprozesses (rechts). Durch die Dehydratisierung der Struktur resultiert ein wasserfreier  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6$  Sodalith [72] (Wegen des extremen Rauschens wurden die Spektren zum Teil nur zwischen  $560\text{ cm}^{-1}$  und  $1300\text{ cm}^{-1}$  dargestellt.).

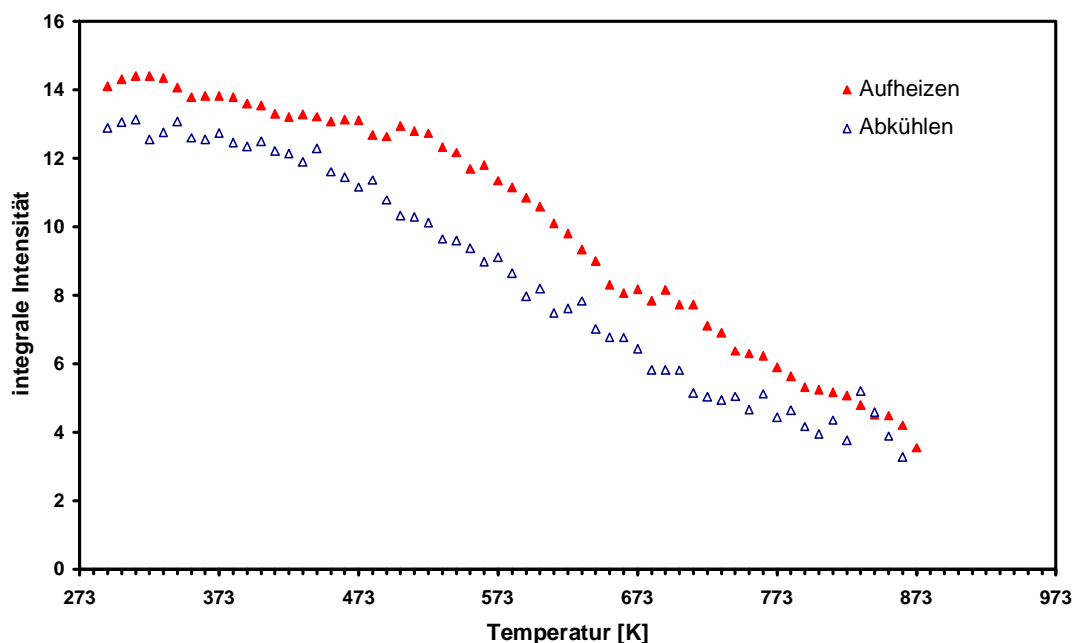
Die asymmetrischen Gerüstschwingungen des  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$  Sodalith (Abb. 6.19.) lassen wiederum eine experimentell bedingte irreversible Abnahme der integralen Intensitäten im Verlauf der Hochtemperaturmessungen erkennen. Die Frequenzen in diesem Spektralbereich zeigen darüber hinaus neben einer reversiblen Verbreiterung der Schwingungsmoden eine kontinuierliche Verschiebung zu größeren Wellenzahlen von  $975\text{ cm}^{-1}$  bei  $293\text{ K}$  auf  $990\text{ cm}^{-1}$  nach dem Abkühlen. Mit der Temperaturniedrigung kann zudem eine sich deutlich ausprägende Schulter bei  $1114\text{ cm}^{-1}$  in den Infrarotspektren beobachtet werden (Abb. 6.19. rechts). Die symmetrischen Gerüstschwingungen  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  wurden wiederum mit einer Lorentz Profilanalyse bei den in Abbildung 6.20. angegebenen Temperaturen bestimmt und die Frequenzverschiebungen in Abbildung 6.21. als Funktion zur Temperatur dargestellt. Die Verschiebungen der einzelnen Banden zu kleineren Wellenzahlen weisen ein auffallend unterschiedliches Verhalten zu den Messungen im System des  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith in Natriumchlorid als Einbettungsmittel auf und weichen von den beschriebenen Temperaturabhängigkeiten in der Aufheizphase deutlich ab. Lediglich die wiedereinsetzende Frequenzverschiebung der Abkühlphase entsprechend der Kontraktion der Struktur läßt einen linearen Verlauf erkennen. Die integrale Intensität von  $\nu_3$  (Abb.6.22.) zeigt gemäß dem thermischen Expansionsverhalten der Struktur eine experimentell bedingte irreversible Reduktion vergleichbar den Messungen des  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith in  $\text{NaCl}$ .



**Abb. 6.20.** Lorentz Profilanalyse der symmetrischen Gerüstschwingungen  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  von  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$  Sodalith bei angegebenen Temperaturen (schwarz gemessene Spektren, rot Lorentz Kurven, blau resultierende Spektren).



**Abb. 6.21.** Temperaturabhängiger Verlauf der symmetrischen Gerüstschwingungen  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  von  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$  Sodalith in Natriumchlorid Matrix.



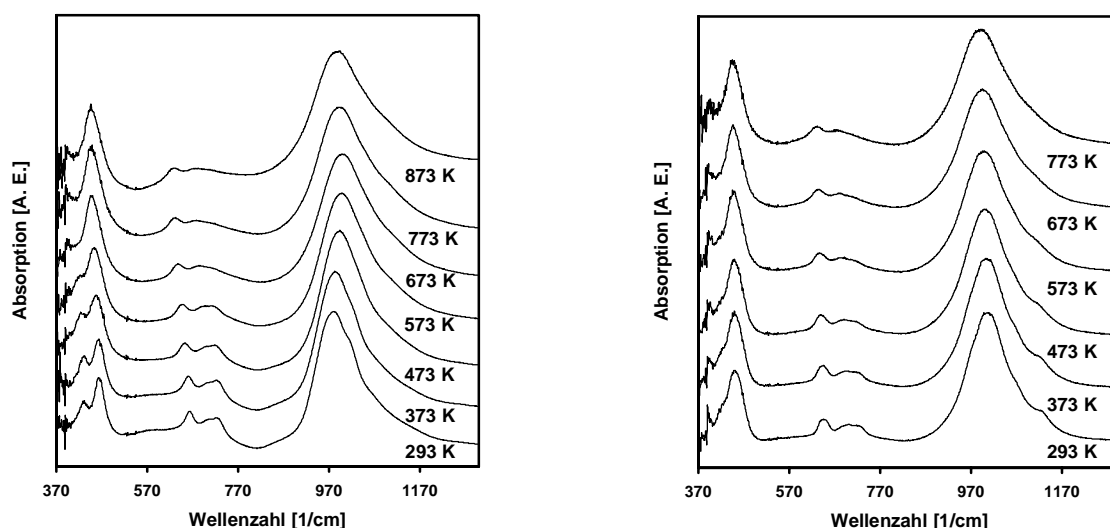
**Abb. 6.22.** Temperaturabhängiger Verlauf der integralen Intensität der  $\nu_3$  Gerüstschwingung von  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$  Sodalith.

Die Deformationsschwingungen des  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$  Sodalith (Abb. 6.19.) lassen Änderungen in den Lage- und Intensitätsverhältnissen als Funktion der Temperatur ähnlich

den symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen erkennen. Eine reversible Verschiebung der  $426\text{ cm}^{-1}$  und der  $463\text{ cm}^{-1}$  Schwingungsbande zu kleineren Wellenzahlen ist mit einer kontinuierlichen Abnahme der Intensität dieser Schwingungsmoden während des Aufheizens verbunden. Nach dem Abkühlen können zwei separate Schwingungsmoden mit einer Verschiebung zu größeren Wellenzahlen bei  $429\text{ cm}^{-1}$  und  $465\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden, die im Vergleich zu der Ausgangsmessung bei  $293\text{ K}$  eine Änderung in den Intensitäten zueinander zeigen.

6.2.2. Infrarotspektroskopie an  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$  Sodalith in Kaliumbromid Matrix

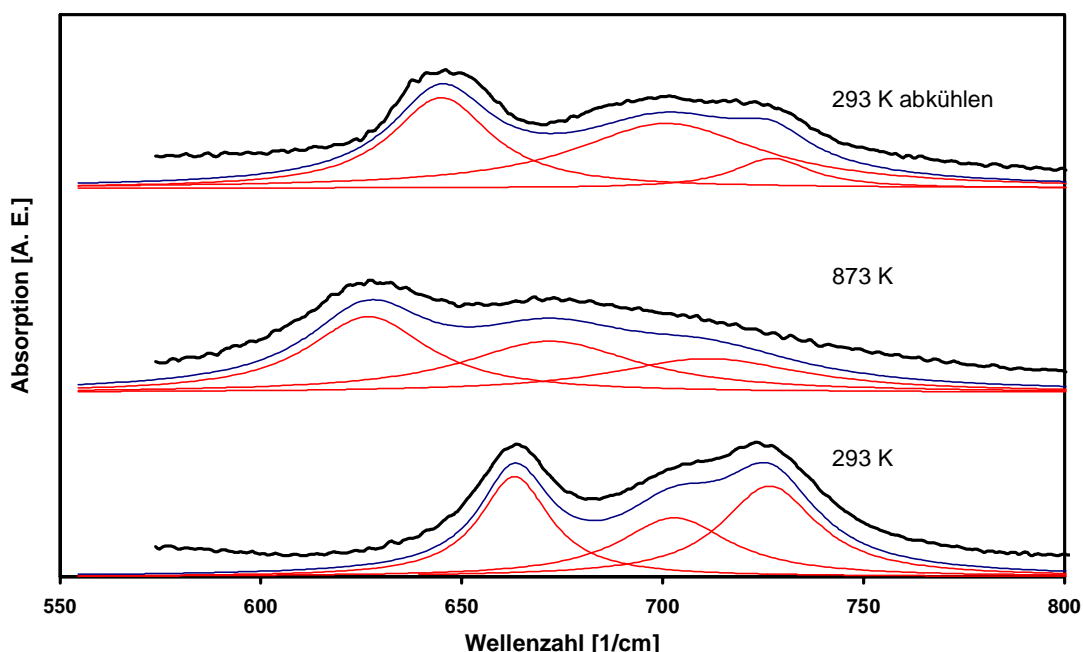
Diese Messungen wurden wieder in 10 K Meßschritten bei einer Aufheizrate von  $3 \text{ K/min}^{-1}$  im Temperaturbereich von 293 K bis 873 K durchgeführt, wobei auch die Abkühlphase untersucht wurde. Die Abnahme der integralen Intensitäten der Deformations- und Streckschwingungen eingelagerter Wassermoleküle mit einsetzender Temperaturerhöhung läßt analog den Hochtemperaturmessungen in Natriumchlorid eine bei 603 K abgeschlossene irreversible Dehydratisierung der Gerüststruktur erkennen. Die KBr Matrix verhindert hierbei im Abkühlprozeß die für den entwässerten  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6$  Sodalith charakteristische Wiederaufnahme von Wasser [72]. Die Deformationsschwingungen der Carbonat Anionen hingegen zeigen vergleichbar mit den Hochtemperaturmessungen des  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$  Sodalith in Natriumchlorid eine sich während des Abkühlens einstellende Zunahme der Intensität dieser Absorptionsbande (vgl. Abb. 6.18.).



**Abb. 6.23.** Temperaturabhängige Infrarotspektren von  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$  Sodalith während der Temperaturzunahme (links) und -abnahme (rechts).

Die asymmetrischen Streckschwingungen sind bei Temperaturerhöhung durch eine kontinuierliche Frequenzverschiebung von  $980 \text{ cm}^{-1}$  bei 293 K zu höheren Wellenzahlen auf  $1008 \text{ cm}^{-1}$  bei Wiedererreichen der Raumtemperatur gemäß der thermischen Expansion des Hydrosodalith gekennzeichnet [72]. Verbunden mit dieser Verschiebung kann eine reversible Verbreiterung der asymmetrischen Gerüstschwingungen mit maximaler Breite bei 873 K während der Messung aus den Spektren abgelesen werden, die abschließend eine Ausprägung einer Schulter bei  $1119 \text{ cm}^{-1}$  ab 673 K in den Infrarotspektren der Abkühlphase erkennen lassen (Abb. 6.23.). Die Spektrallagen der mit einer Lorentz Profilanalyse

analysierten symmetrischen Streckschwingungen (Abb. 6.24.) mit Bandenlagen von  $662,79\text{ cm}^{-1}$ ,  $702,28\text{ cm}^{-1}$  und  $726,33\text{ cm}^{-1}$  bei Raumtemperatur für  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  weisen Unstetigkeiten in den Verläufen der Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen bei Temperaturerhöhung auf.

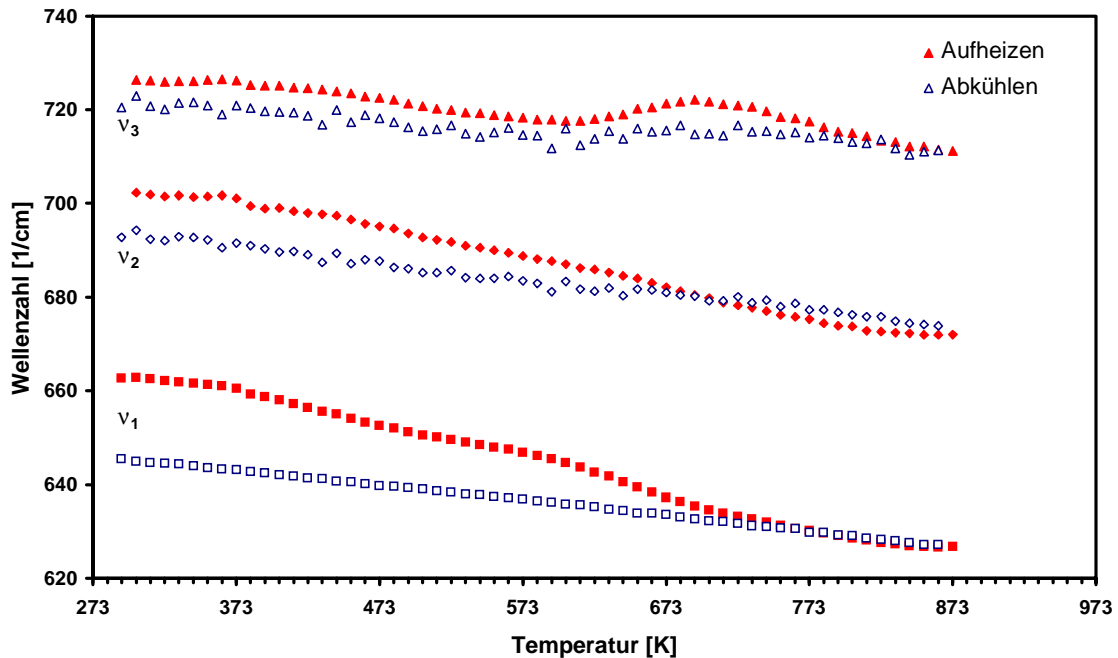


**Abb. 6.24.** Lorentz Profilanalyse der symmetrischen Gerüstschwingungen  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  von  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$  Sodalith bei angegebenen Temperaturen (schwarz gemessene Spektren, rot Lorentz Kurven, blau resultierende Spektren).

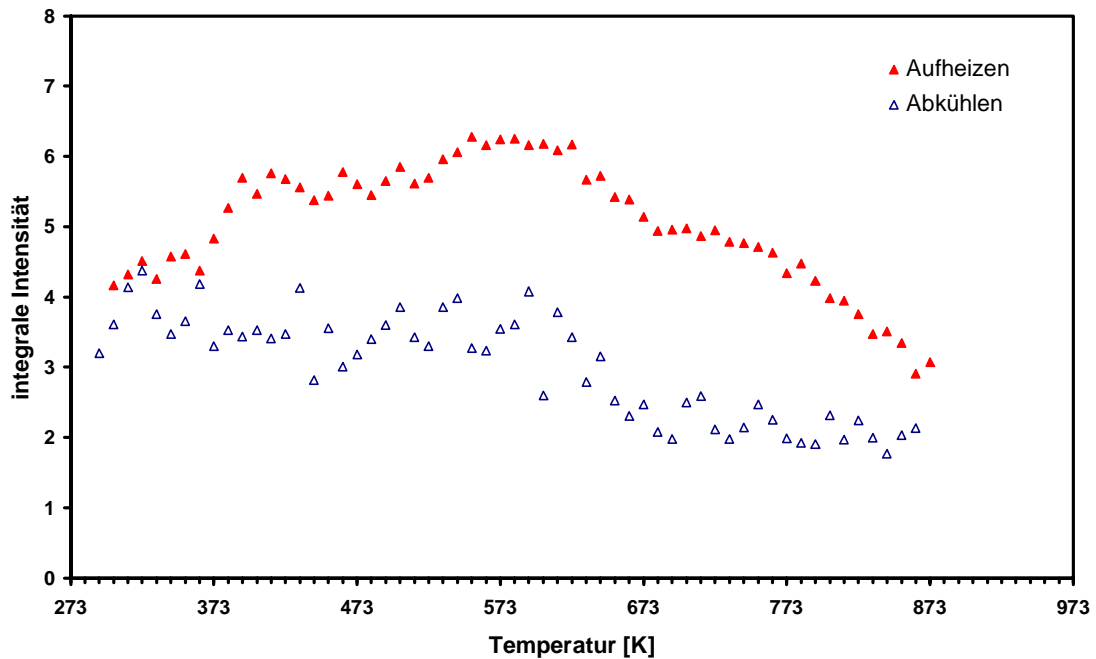
Auffallend ist dabei das temperaturabhängige Verhalten der  $\nu_2$  und  $\nu_3$  Gerüstschwingungen, die von den Messungen in Natriumchlorid deutlich abweichen. Im anschließenden Abkühlprozeß kann eine wiedereinsetzende Verschiebung von  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  zu höheren Wellenzahlen mit resultierenden und somit von den Ausgangswerten abweichenden Endlagen der Absorptionsbanden bei  $645,41\text{ cm}^{-1}$ ,  $692,76\text{ cm}^{-1}$  und  $720,53\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden (Abb. 6.25.). Der aus der Profilauswertung resultierende Verlauf der integralen Intensitäten der symmetrischen Streckschwingungen (Abb. 6.26.) zeigt für die dargestellte Gerüstschwingung  $\nu_3$  eine Zunahme bis  $613\text{ K}$ , die oberhalb dieser Temperatur in eine Abnahme der integralen Intensität übergeht. Das Expansionsverhalten des Hydrosodalith ist aus Arbeiten von Felsche und Luger [72] bekannt und kann sowohl mit den Frequenzverschiebungen der symmetrischen Gerüstschwingungen als auch mit der den von Creighton et al. [38] beschriebenen Beziehung zwischen Gitterparameter und integraler Intensität der  $\nu_3$  Schwingungsbande nicht nachvollzogen werden kann. Nach Abschluß des



Hochtemperaturexperimentes an  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$  Sodalith ist aus der zu beobachtenden irreversiblen Reduktion der integralen Intensität, aber auch aus den Frequenzlagen der symmetrischen Gerüstschwingungen eine Änderung des Gitterparameters des Hydrosodaliths zu schließen.



**Abb. 6.25.** Temperaturabhängiger Verlauf der symmetrischen Gerüstschwingungen  $v_1$ ,  $v_2$  und  $v_3$  von  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$  Sodalith in Kaliumbromid Matrix.



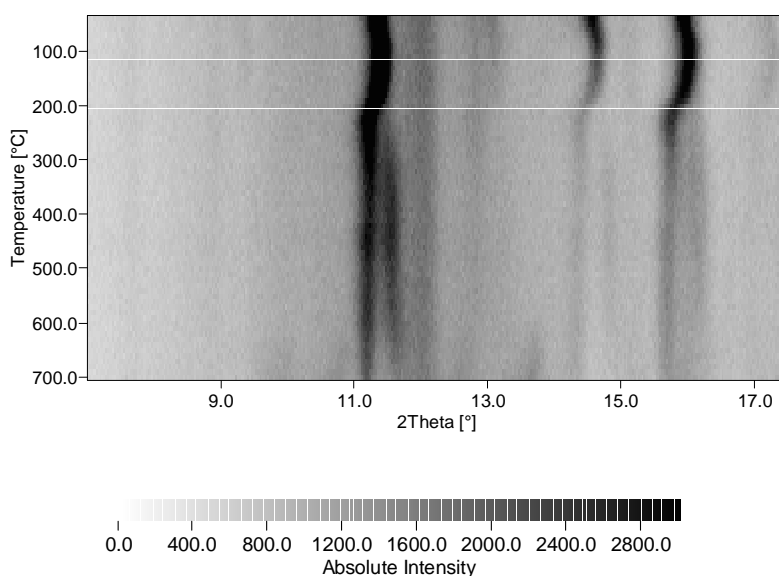
**Abb. 6.26.** Temperaturabhängiger Verlauf der integralen Intensität der  $v_3$  Gerüstschwingung von  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$  Sodalith.

Die Deformationsschwingungen bei  $430\text{ cm}^{-1}$  und  $460\text{ cm}^{-1}$  zeigen eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen bei Temperaturerhöhung. Gleichzeitig ist mit diesem Shift beider Absorptionsbanden eine fortschreitende Reduktion und ein daraus resultierendes Verschwinden der Intensität der  $430\text{ cm}^{-1}$  Absorptionsbande aus Abbildung 6.23. oberhalb von  $673\text{ K}$  sowie eine weitere Verlagerung der verbleibenden Deformationsschwingung auf  $442\text{ cm}^{-1}$  erkennbar. Bei Temperaturabnahme kann die Ausprägung einer neuen Absorptionsbande bei  $393\text{ cm}^{-1}$  und eine in der Frequenzlage nicht weiter verschiebende, Absorptionsbande der  $442\text{ cm}^{-1}$  Position aus den Infrarotspektren abgeleitet werden.

### 6.3. Ergebnisse im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{NaN}_3-\text{H}_2\text{O}$

#### 6.3.1. Röntgenpulverdiffraktometrie an $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$ Sodalith

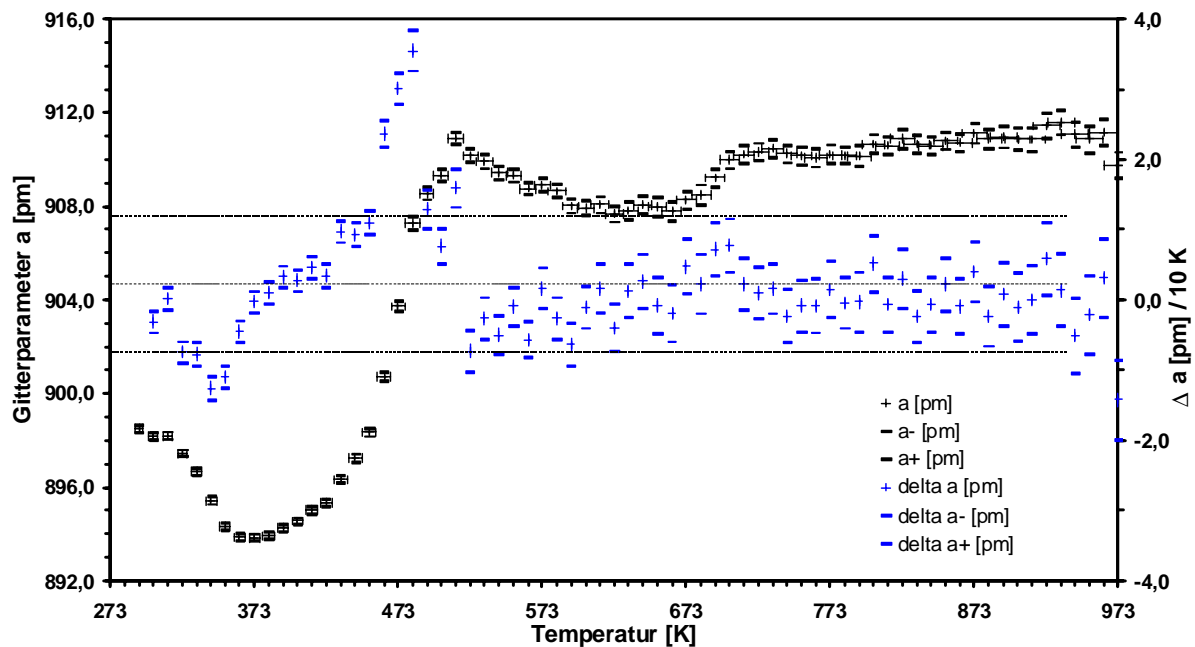
Zur Klärung des temperaturabhängigen Expansionsverhalten des  $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith (Syntheseprodukt Nr. 4, Tab. 5.7.) wurden Hochtemperaturmessungen zur Bestimmung des Gitterparameters  $a$  im Temperaturbereich von 273 K bis 973 K durchgeführt. Der temperaturabhängige Verlauf der Interferenzlinien des Azid Sodalith im Beugungsbereich zwischen  $7^\circ$  und  $17,5^\circ 2\theta$  ist in Abbildung 6.27. dargestellt. Die beobachtbaren Interferenzlinien lassen eine Aufspaltung der Intensitäten ab einer Temperatur von 473 K erkennen. Diese Aufspaltung kann mit dem Auftreten einer zweiten Phase, einem Nitrat Sodalith, hervorgerufen durch die Oxidation des  $\text{N}_3^-$  zu  $\text{NO}_3^-$ , zusätzlich zu dem  $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith, dessen Anteil mit zunehmender Temperatur stetig abnimmt, erklärt werden.



**Abb. 6.27.** Temperaturabhängiger Verlauf der beobachtbaren Interferenzlinien von  $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith zwischen 293 K und 973 K im Beugungsbereich von  $7^\circ$  bis  $17,5^\circ 2\theta$ .

Aus Abbildung 6.28. ist der sehr komplexe temperaturabhängige Verlauf des kubischen Gitterparameters  $a$  der mit  $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung durchgeführten Hochtemperaturmessung abzulesen. Bei 293 K resultiert aus der Auswertung der röntgenographischen Daten ein Wert von 898,4(1) pm. Mit einsetzender Temperaturerhöhung kann bei 313 K eine Verringerung auf

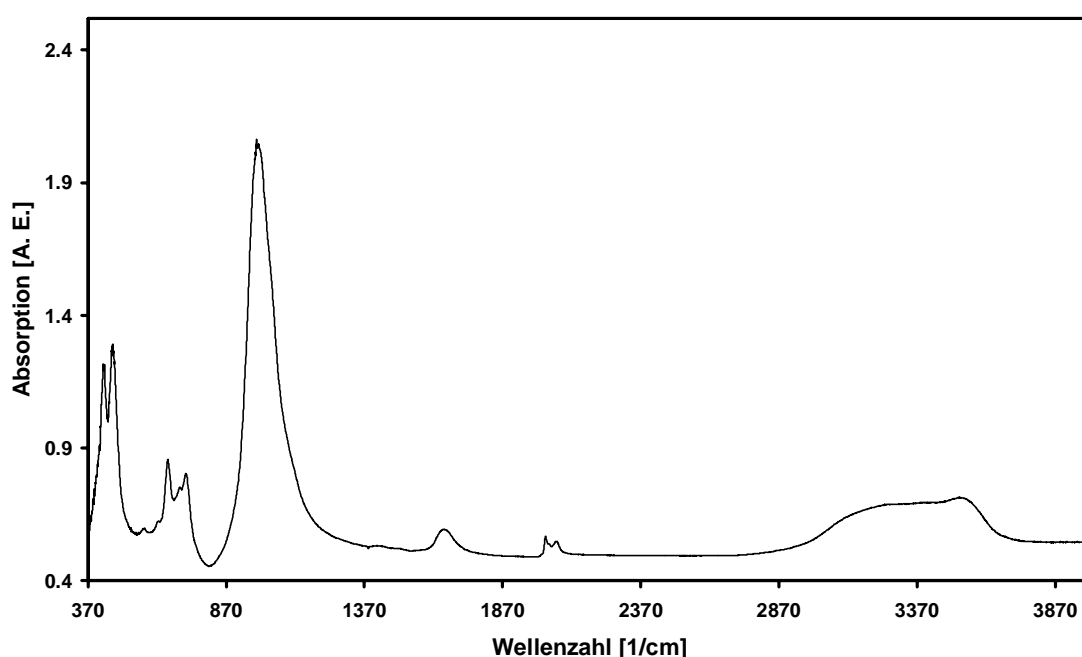
898,1(1) pm und nachfolgend das Durchlaufen eines Minimums bei 373 K mit 893,8(1) pm beobachtet werden. Oberhalb dieser Temperatur von 373 K resultiert durch die weitere Temperaturerhöhung eine Expansion der alumosilikatischen Gerüststruktur, die bei 513 K mit 910,9(2) pm ein Maximum erreicht. Durch die beschriebene Oxidation der Azid Gruppe zu  $\text{NO}_3^-$  entspricht das aufgezeigte thermische Expansionsverhalten des Sodalith dem eines Nitrat Sodalith [110]. Der weitere thermische Verlauf weist bei 623 K ein zweites Minimum mit  $a = 907,6(3)$  pm auf, das mit einer möglichen chemischen Reaktion erklärt werden kann, da thermogravimetrische Untersuchungen an Azid Sodalith in diesem Temperaturbereich ein exothermes Signal zeigen. Der kubische Gitterparameter  $a$  stellt sich anschließend nach Erreichen von 713 K bis zur Beendigung der Hochtemperaturmessung bei Werten um 909,7(5) pm ein.



**Abb. 6.28.** Temperaturabhängiger Verlauf des kubischen Gitterparameters  $a$  und relative Änderungen von  $a$  von  $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith.

6.3.2. Infrarotspektroskopie an  $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith

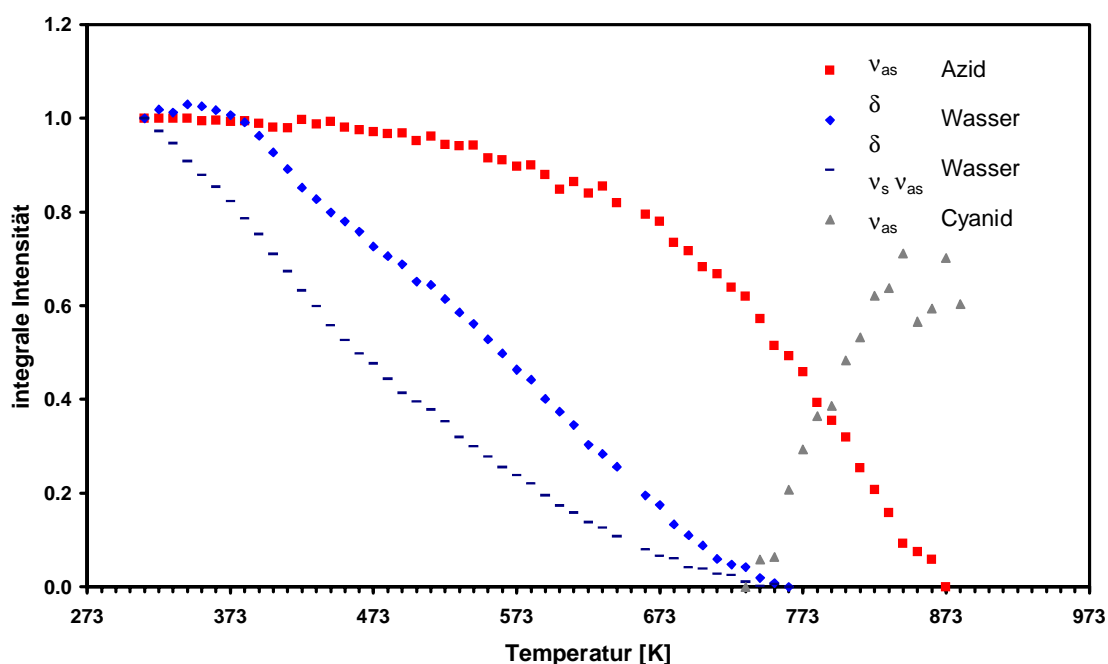
Hochtemperaturmessungen mit der Infrarotspektroskopie am System  $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith sind in einer Kaliumbromid Matrix zur Untersuchung des thermisch induzierten Kationenaustausches und zur Charakterisierung des Verhaltens der eingelagerten Gastmoleküle für Temperaturen von 313 K bis 903 K in 10 K Meßschritten und einer Aufheizrate von  $3 \text{ K/min}^{-1}$  durchgeführt worden. Abbildung 6.29. zeigt das Infrarotspektrum des Azid Sodalith bei 313 K mit Gerüstschwingungen von Sodalith und geringen Anteilen Cancrinit [88 - 91]. Als eingelagerte Gastmoleküle sind Carbonat  $\text{CO}_3^{2-}$ , Wasser und Azid  $\text{N}_3^-$  zu erkennen [92, 93, 106].



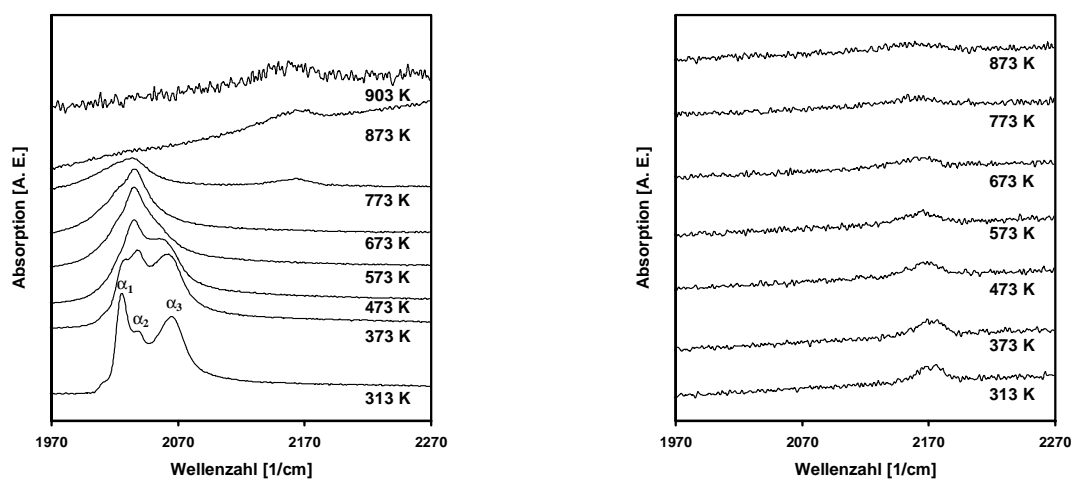
**Abb. 6.29.** Infrarotspektrum von  $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith bei 313 K.

Mit Temperaturerhöhung der alumosilikatischen Verbindung resultiert eine Abnahme der integralen Intensitäten der genannten Schwingungsbanden der eingelagerten Gastmoleküle (Abb. 6.30.). Diese ist auf eine irreversible Dehydratisierung und einem thermischen Abbau der Azid Gruppe der alumosilikatischen Sodalithstruktur zurückzuführen.

Die Deformations- und Streckschwingungen des Wassers lassen aus der Integration der Intensitäten ein unterschiedliches Verhalten in den Verläufen der Entwässerungsreaktion erkennen. Die asymmetrischen und symmetrischen Streckschwingungen weisen eine nach Beginn der Hochtemperaturmessung eintretende Abnahme der integralen Intensität auf. Die Deformationsschwingung des Wassers bei  $1657 \text{ cm}^{-1}$  hingegen verbleibt bis 383 K nahezu konstant und verliert erst oberhalb dieser Temperatur deutlich an Intensität.



**Abb. 6.30.** Temperaturabhängige Darstellung der integralen Intensitäten der asymmetrischen Streckschwingung der Azid Anionen  $N_3^-$ , der Deformationsschwingungen und symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen der Wassermoleküle  $H_2O$  sowie der Cyanid Anionen  $CN^-$ .

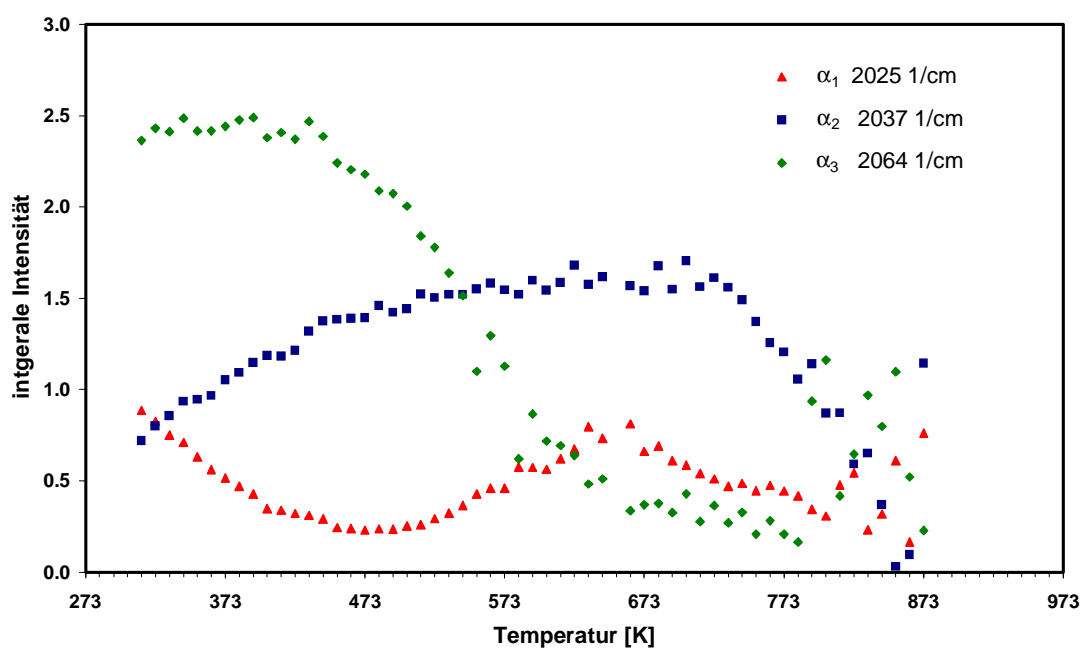


**Abb. 6.31.** Temperaturabhängige Infrarotspektren im Bereich der asymmetrischen Streckschwingungen der eingelagerten Azid Anionen mit den im Text beschriebenen Schwingungsbanden  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  (Aufheizen: links, Abkühlen: rechts).

Der beschriebenen Denitrifizierung des Alumosilikates geht eine temperaturabhängige Änderung in der Bandenstruktur der asymmetrischen Streckschwingungen  $\nu_{as}$  der  $N_3^-$

Anionen einher, die in Abbildung 6.31. dargestellt ist. Damit verbunden ist eine deutliche Änderung in den integralen Intensitäten der zu beobachtenden Schwingungsmoden in Abb. 6.32., ermittelt über eine Lorentz Profilanpassung, mit einer temperaturabhängigen Abnahme der integralen Intensitäten der  $\alpha_1$  und  $\alpha_3$  Banden bei gleichzeitig deutlicher Zunahme der  $\alpha_2$  Bande (Bezeichnung siehe Abb. 6.31.). Dieser Intensitätsgewinn kann an Hand einer thermisch induzierten Verschiebung der einzelnen Absorptionsbanden in diesem Bereich zu kleineren Wellenzahlen bei gleichzeitig eintretender Verbreiterung der Schwingungsbanden und dem daraus resultierenden Zusammenlaufen zu einer Absorptionsbande bei Temperaturen oberhalb 673 K erklärt werden. Mit weiterer Temperaturerhöhung folgt ein Verlust an integraler Intensität aus Abbildung 6.30. entsprechend der fortschreitenden Denitrifizierung der Struktur.

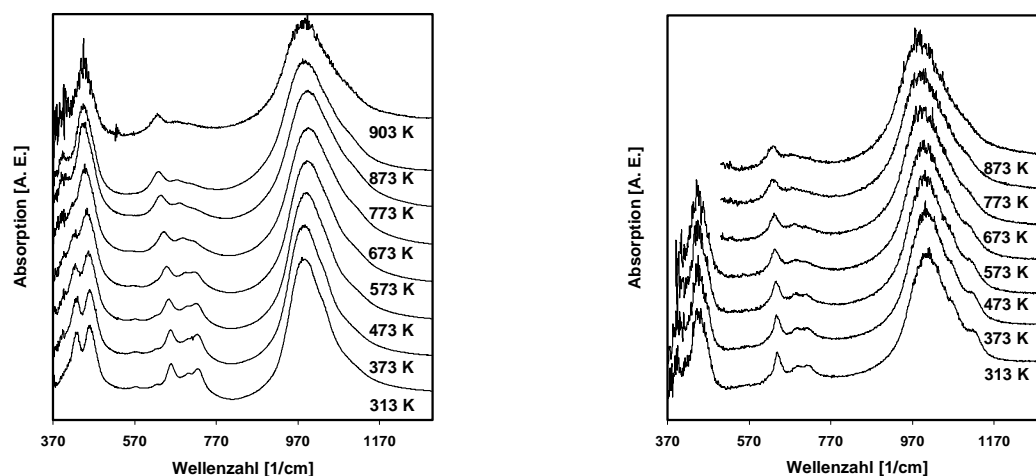
Bereits im Aufheizvorgang (Abb. 6.31. links) kann bei 773 K eine zu geringeren Temperaturen im Abkühlprozeß an Intensität zunehmende Schwingungsbande bei  $2170\text{ cm}^{-1}$  aus den Spektren ersehen werden, die der Reaktion von Teilen des Stickstoffs mit Kohlenstoff der Carbonat Gruppe zu Cyanid Ionen  $\text{CN}^-$  entspricht (Abb. 6.30.).



**Abb. 6.32.** Temperaturabhängige Darstellung der integralen Intensitäten der asymmetrischen Streckschwingung  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  der Azid Anionen.

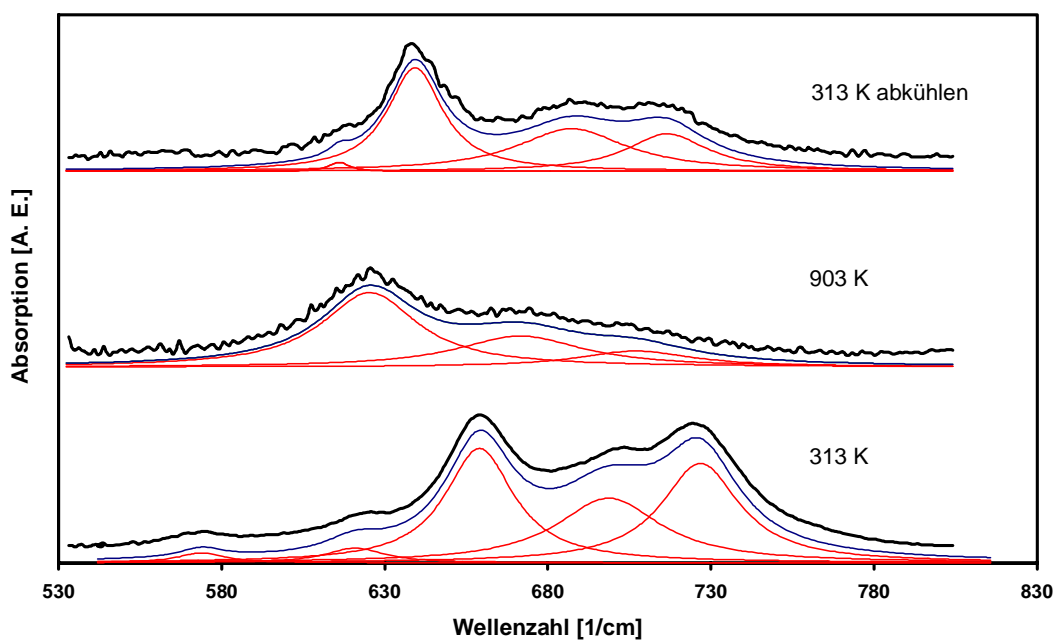
Die bereits in den vorangegangenen Abschnitten beschriebene Verlagerung der asymmetrischen Schwingungsmoden zu größeren Wellenzahlen von  $986\text{ cm}^{-1}$  bei 313 K auf  $1007\text{ cm}^{-1}$  bei Wiedererreichen der 313 K nach Abkühlen des Azid Sodaliths und die einsetzende Verbreiterung der Banden in diesem Bereich erfolgen im System des

$\text{Na}_{7,4}[\text{SiAlO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith gleichermaßen wie auch die Ausprägung einer Schulter  $1116\text{ cm}^{-1}$  einhergehend mit der Abkühlung (Abb. 6.33. rechts). Die Positionen der Gerüstschwingungen  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$ , deren Lorentz Modellierungen in Abbildung 6.34. für die angegebenen Temperaturen dargestellt sind und für die einzelnen Banden Werte von  $659,03\text{ cm}^{-1}$ ,  $698,66\text{ cm}^{-1}$  und  $726,78\text{ cm}^{-1}$  bei 313 K ergeben, zeigen eine irreversible Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen mit steigender Temperatur gleichbedeutend mit einer thermisch induzierten Expansion des  $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith. Die Verläufe der einzelnen Banden (Abb. 6.35.) sind hierbei beim Aufheizen der Verbindung durch Unstetigkeiten, die bereits bei vorangegangenen Messungen am Hydrosodalith beobachtet und beschrieben werden konnten, gekennzeichnet. Der Kurvenverlauf der  $\nu_3$  Schwingungsbande weist dabei ein Maximum bei 733 K in den Frequenzverschiebungen auf. Die in dem Abkühlvorgang zu erkennenden Schwankungen der Positionen der  $\nu_2$  und  $\nu_3$  Gerüstschwingung bis zu Temperaturen von 723 K sind mit fehlerbehafteten Lorentz Modellierungen aufgrund der Intensitätsverhältnisse dieser Gerüstbanden zu erklären. Daher wurde im folgenden auch auf eine Darstellung der integralen Intensität der  $\nu_3$  Mode verzichtet. Der weitere Verlauf der symmetrischen Streckschwingungen im Abkühlprozeß kann als nahezu linear betrachtet werden und zeigt bei 313 K Wellenzahlenlagen für  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  von  $639,24\text{ cm}^{-1}$ ,  $687,18\text{ cm}^{-1}$  und  $716,30\text{ cm}^{-1}$ , die von den Ausgangswerten deutlich abweichen.

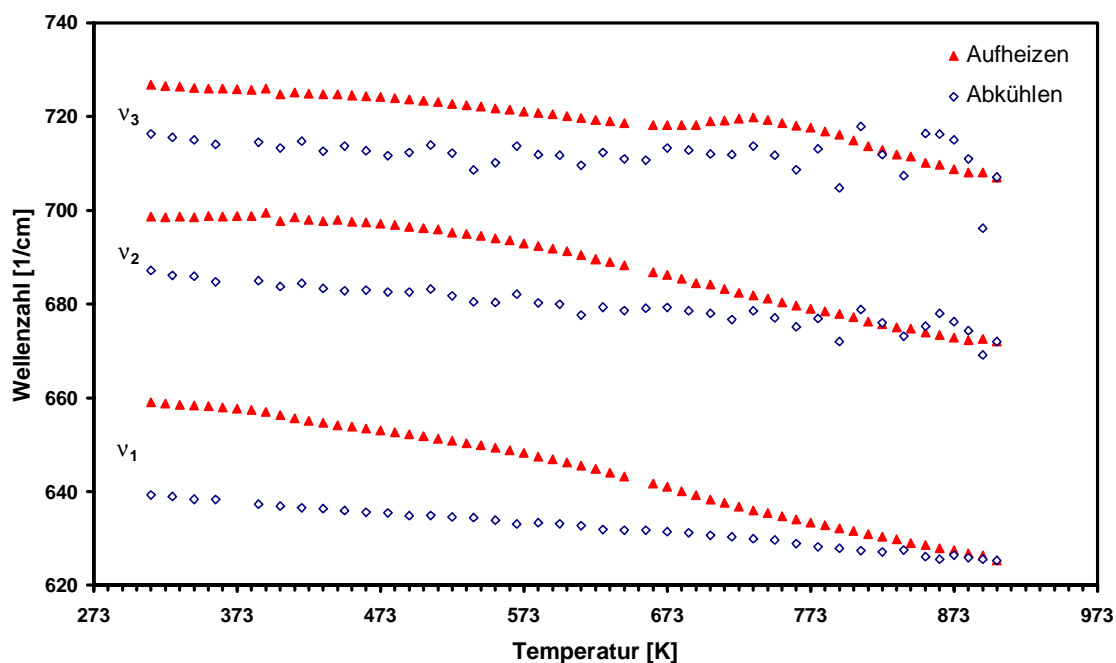


**Abb. 6.33.** Temperaturabhängige Infrarotspektren der Gerüstschwingungen von  $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith während des Abkühl- (links) und Aufheizprozesses (rechts). (Wegen des extremen Rauschens wurden die Spektren von 873 K bis 673 K nur zwischen  $500\text{ cm}^{-1}$  und  $1300\text{ cm}^{-1}$  dargestellt.)





**Abb. 6.34.** Darstellung des Lorentz Profilfits der symmetrischen  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  Gerüstschwingungen von  $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith bei den angegebenen Temperaturen.



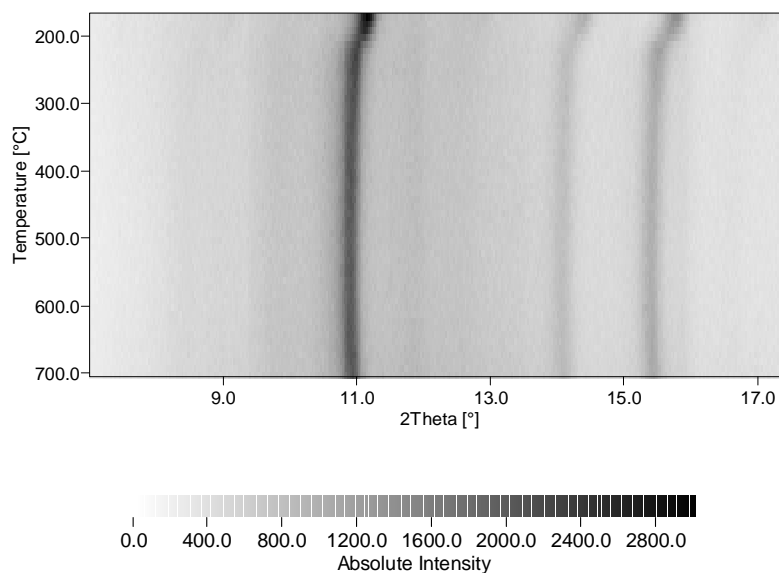
**Abb. 6.35.** Temperaturabhängiger Verlauf der symmetrischen Gerüstschwingungen  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  von  $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith.

Die Deformationsschwingungen des Gerüsts (Abb. 6.33.) sind bei Temperaturen von 313 K bei  $427\text{ cm}^{-1}$  und  $460\text{ cm}^{-1}$  aus den Infrarotspektren abzulesen und laufen während des Aufheizens des Azid Sodaliths bis 773 K bei  $442\text{ cm}^{-1}$  irreversibel zusammen. Oberhalb von 673 K ist bis zum Eintreten der Abkühlung und Erreichen der Endtemperatur von 313 K darüber hinaus das Auftreten einer neuen Bande bei  $396\text{ cm}^{-1}$  in diesem Bereich der Deformationsschwingungen zu erkennen. Diese Beobachtungen im Spektralbereich der Deformationsschwingungen decken sich mit den Ergebnissen der Messungen von Chlorid- und Hydrosodalith in Kaliumbromid.

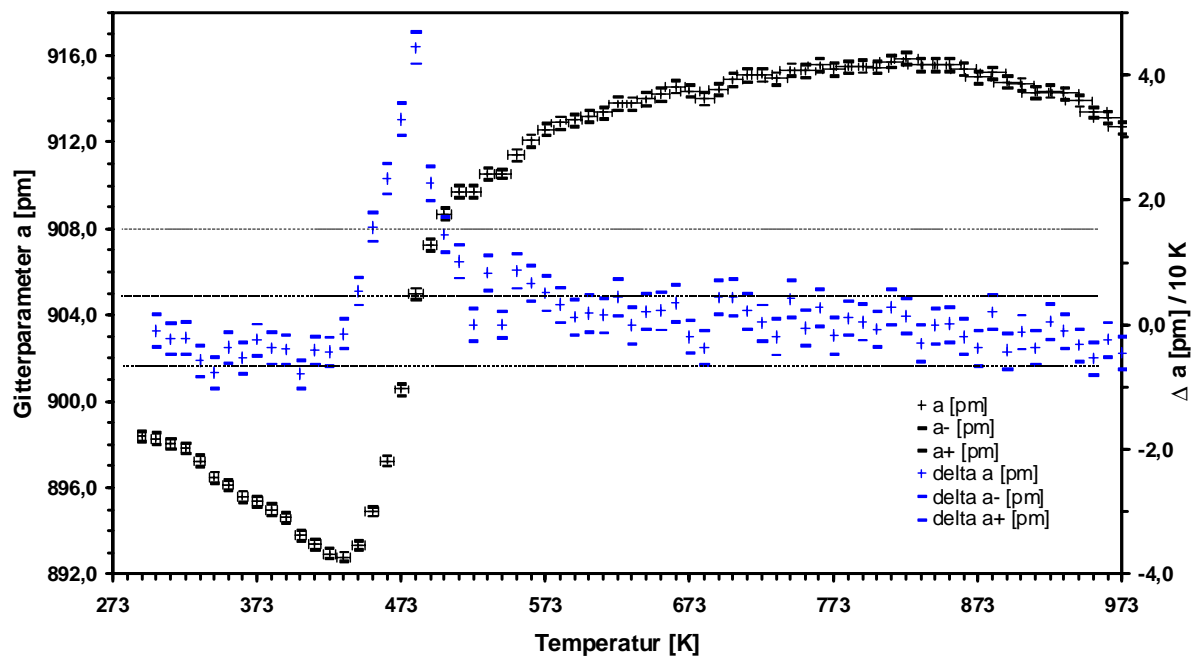
6.3.3. Röntgenpulverdiffraktometrie an  $(\text{NH}_4)_{3,21}\text{Na}_{4,19}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith

Der temperaturabhängige Verlauf der Interferenzlinien von 293 K bis 973 K des Ammonium getauschten  $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith im Beugungsbereich zwischen  $7^\circ$  und  $17,5^\circ$   $2\theta$  ist in Abbildung 6.36. dargestellt. Es zeigt sich im Gegensatz zum thermischen Verhalten des  $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}\text{H}_2\text{O}_{2,4}$  Sodalith keine Aufspaltung der Intensitäten.

Die Auswertung des kubischen Gitterparameters von Ammonium getauschten  $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}\text{H}_2\text{O}_{2,4}$  Sodalith als Funktion der Temperatur ist in Abbildung 6.37. dargestellt. Bei 293 K beträgt die Größe des Gitterparameters der alumosilikatischen Gerüststruktur 898,3(2) pm und verkleinert sich mit steigender Temperatur bis 433 K auf 892,8(2) pm. Nach Durchlaufen dieses Minimums kann eine deutliche Expansion des  $(\text{NH}_4)_{3,21}\text{Na}_{4,19}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith bis 513 K auf 909,7(2) pm aus den Verlauf des Gitterparameters und der relativen Änderungen von  $a$  aus der Darstellung abgelesen werden. Oberhalb dieser Temperatur verkleinert sich der Expansionsgrad des Ammonium getauschten Azid Sodalith und ein maximal expandierter Zustand der Struktur mit 915,8(2) pm bei 823 K wird durchschritten. Mit weiter steigender Temperatur bis 973 K kollabiert wiederum das Alumosilikat und erreicht bei 973 K einen Wert von 912,7(3) pm.



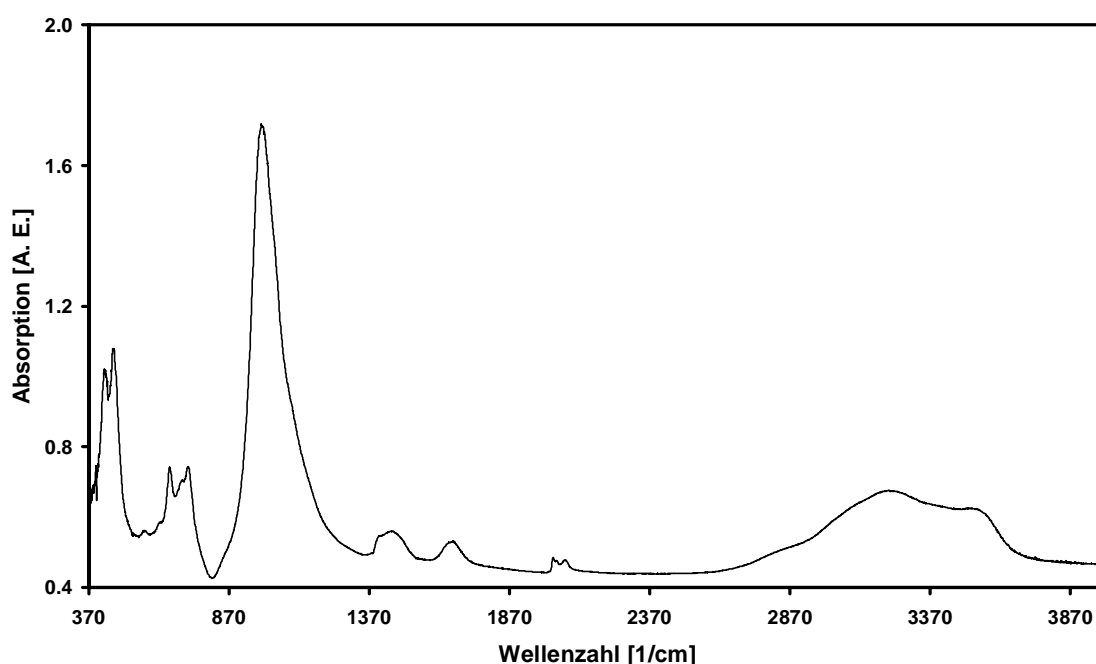
**Abb. 6.36.** Temperaturabhängiger Verlauf der (200), (211), (310), (222) und (321)-Interferenzlinien von  $(\text{NH}_4)_{3,21}\text{Na}_{4,19}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith zwischen 293 K und 973 K im Beugungsbereich von  $7^\circ$  bis  $17,5^\circ$   $2\theta$ .



**Abb.6.37.** Temperaturabhängiger Verlauf des kubischen Gitterparameters  $a$  und relative Änderungen in  $a$  von  $(\text{NH}_4)_{3,21}\text{Na}_{4,19}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith.

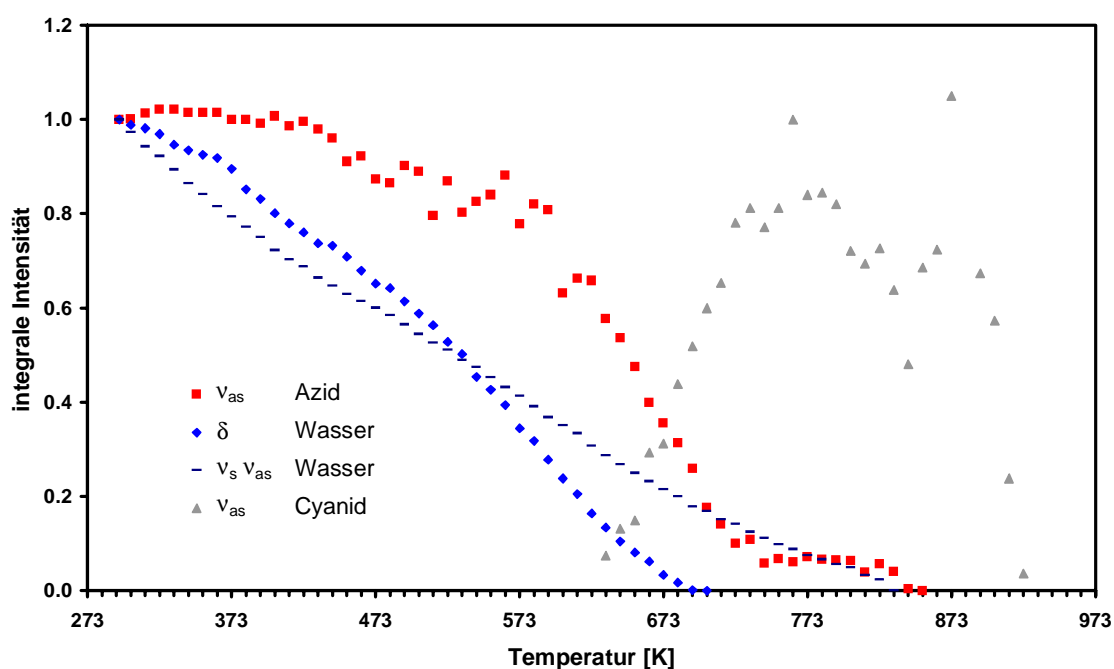
6.3.4. Infrarotspektroskopie an  $(\text{NH}_4)_{3,21}\text{Na}_{4,19}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith

Temperaturabhängige infrarotspektroskopische Untersuchungen an  $(\text{NH}_4)_{3,21}\text{Na}_{4,19}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith (Abb. 6.38.) wurden wiederum in einer Kaliumbromid Matrix für Temperaturen von 293 K bis 923 K in 10 K Meßschritten mit einer Aufheizrate von  $3 \text{ K/min}^{-1}$  zur Beschreibung des temperaturabhängigen Verhaltens dieser durch den Ammoniumaustausch modifizierten Gerüststruktur durchgeführt.



**Abb. 6.38.** Infrarotspektrum von  $(\text{NH}_4)_{3,21}\text{Na}_{4,19}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith bei 293 K.

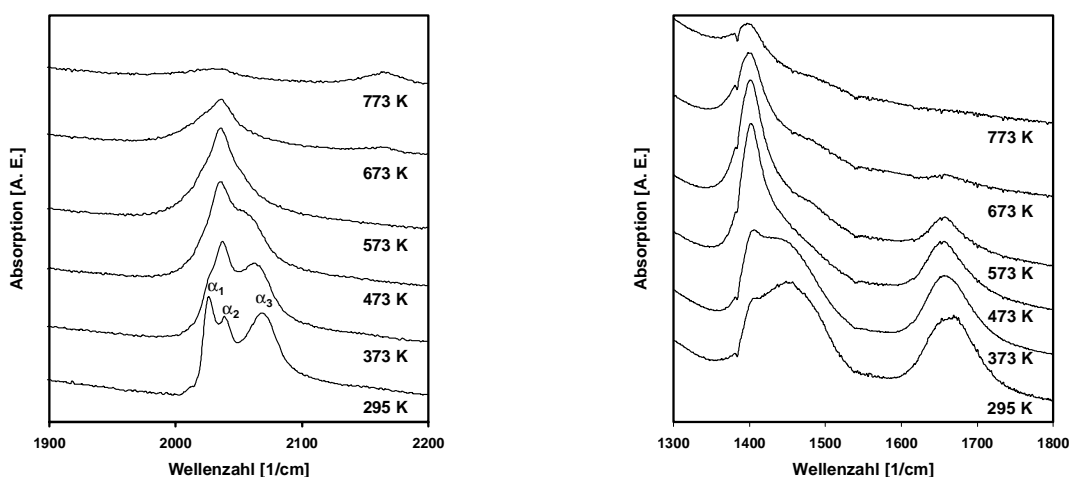
Die mit der Temperaturerhöhung verbundene irreversible Dehydratisierung der alumosilikatischen Struktur ist durch eine Reduktion der integralen Intensität der Deformationsschwingung als auch der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen der Wassermoleküle gekennzeichnet. Die abgeschlossene Entwässerung des Sodaliths in der Matrix ist hierbei an Hand des Verschwindens der Deformationsschwingungen ( $\approx 1657 \text{ cm}^{-1}$ ) bei einer Temperatur von 713 K erkennbar (Abb. 6.39.). Der Verlauf der integralen Intensitäten der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen des Wassers hingegen ist durch eine Überlagerung mit den asymmetrischen Streckschwingungen der  $\text{NH}_4^+$  Kationen charakterisiert und zeigt daher im Vergleich zu den Deformationsschwingungen einen modifizierten thermischen Verlauf in Bezug auf die Reduktion der integralen Intensitäten.



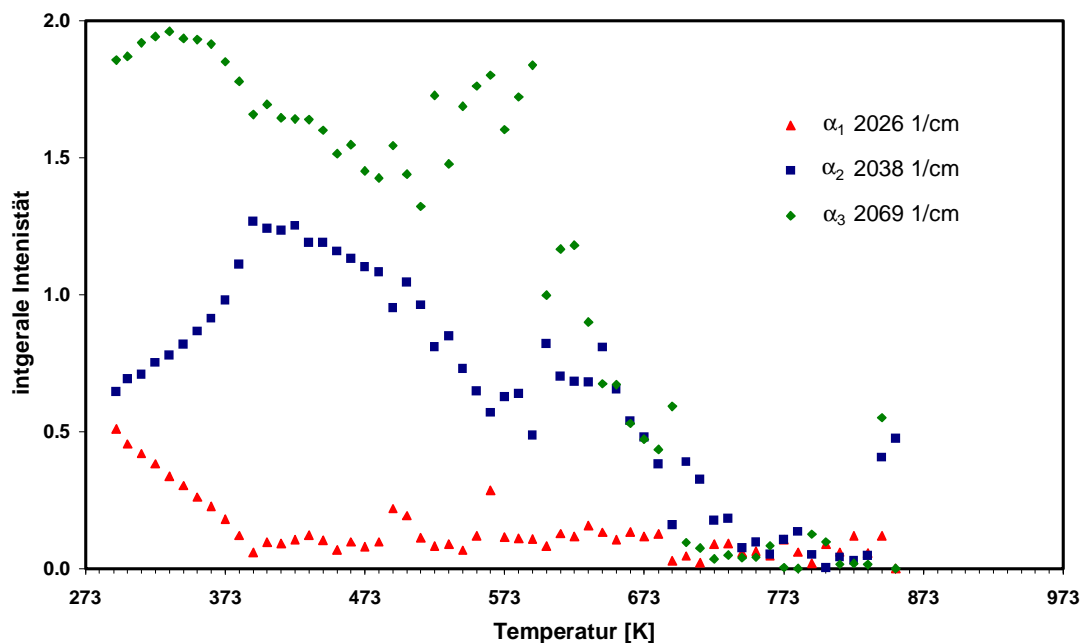
**Abb. 6.39.** Temperaturabhängige Darstellung der integralen Intensitäten der asymmetrischen Streckschwingung der Azid Anionen, der Deformationsschwingungen und symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen der Wassermoleküle sowie der asymmetrischen Streckschwingungen des Cyanid Anions.

Mit der Temperaturerhöhung ist weiterhin ein Abbau der Azid Gruppe (Abb. 6.39.) der Gerüststruktur verbunden, wie bereits für den  $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith beschrieben werden konnte. Die asymmetrischen Streckschwingungen des Azid Anions  $\text{N}_3^-$  (Abb. 6.40.) weisen im Verlauf der Hochtemperaturmessung eine Änderung in der Strukturierung auf, die erklärbar durch eine Abnahme der integralen Intensitäten (Abb. 6.41.) und dem durch die thermisch bedingte Verbreiterung hervorgerufenen Zusammenlaufen der erkennbaren Absorptionsbanden der eingelagerten Anionen ist. Mit der Denitrifizierung von  $(\text{NH}_4)_{3,21}\text{Na}_{4,19}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith kann ab Temperaturen von 673 K das Auftreten einer zusätzlichen Schwingungsbande bei  $2170\text{ cm}^{-1}$  [92] deutlich beobachtet werden, die der Entstehung von Cyanid Anionen analog dem System des Azid Sodalith zugeschrieben werden und der Reaktion von Teilen des Kohlenstoffs mit Stickstoff entspricht. Die  $\text{CN}^-$  Bande zeigt im einsetzenden Abkühlprozeß nach Überschreiten der Höchsttemperatur von 923 K eine weiter zunehmende integrale Intensität (Abb. 6.39.). Die Deformationsschwingungen der  $\text{NH}_4^+$  Kationen bei  $1405\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 6.42. rechts) sind durch die deutliche Ausprägung einer Schulter zu höheren Wellenzahlen gekennzeichnet, die durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen

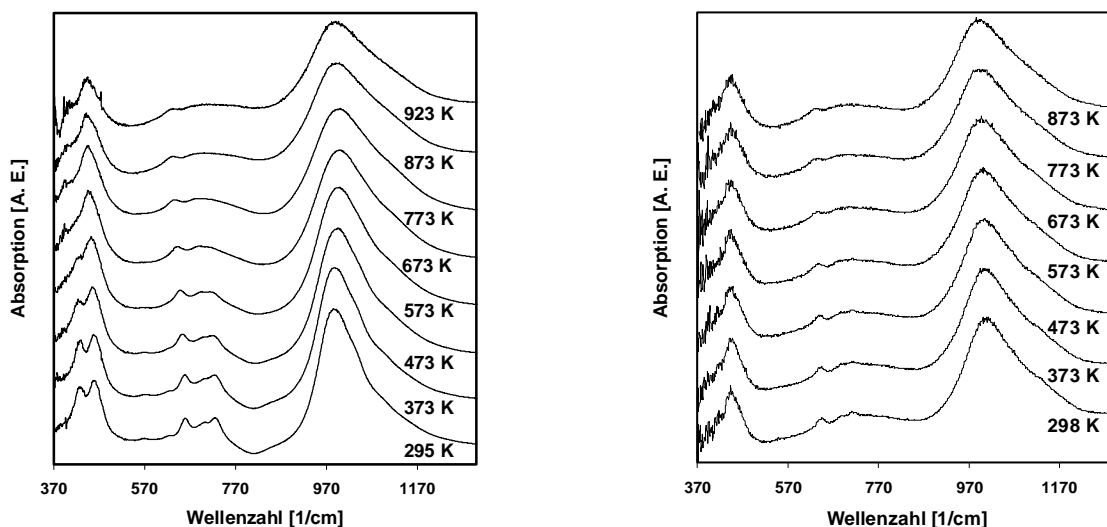
zwischen den getauschten Ammonium Ionen und dem eingelagerten Wasser entstehen. Diese Deformationsschwingungen weisen eine Korrelation mit der Dehydratisierung des Sodaliths erkennbar an Hand des Verlustes an Intensität zu höheren Temperaturen auf. Gleichzeitig kann ein Intensitätsgewinn der  $\text{NH}_4^+$  Deformationsschwingung  $\delta$  beobachten werden, der ab 673 K durch eine eintretende Abnahme der Schwingungsbande egalisiert wird.



**Abb. 6.40.** Temperaturabhängige Infrarotspektren im Bereich der asymmetrischen Streckschwingungen  $\nu_{\text{as}}$  der eingelagerten Azid Anionen (links) und der Deformationsschwingung  $\delta$  der  $\text{NH}_4^+$  Kationen (rechts).



**Abb. 6.41.** Temperaturabhängige Darstellung der integralen Intensitäten der asymmetrischen Streckschwingung  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  der Azid Anionen (vgl. Abb. 6.41.).

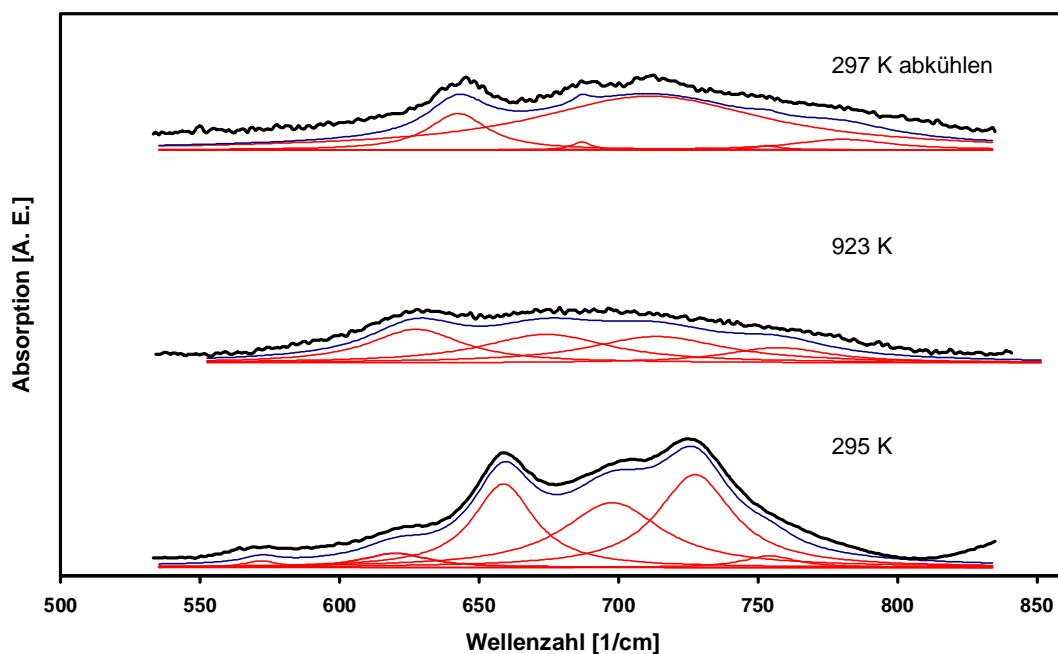


**Abb. 6.42.** Temperaturabhängige Infrarotspektren der Gerüstschwingungen von  $(\text{NH}_4)_{3,21}\text{Na}_{4,19}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith während des Aufheiz- (links) und Abkühlprozesses (rechts).

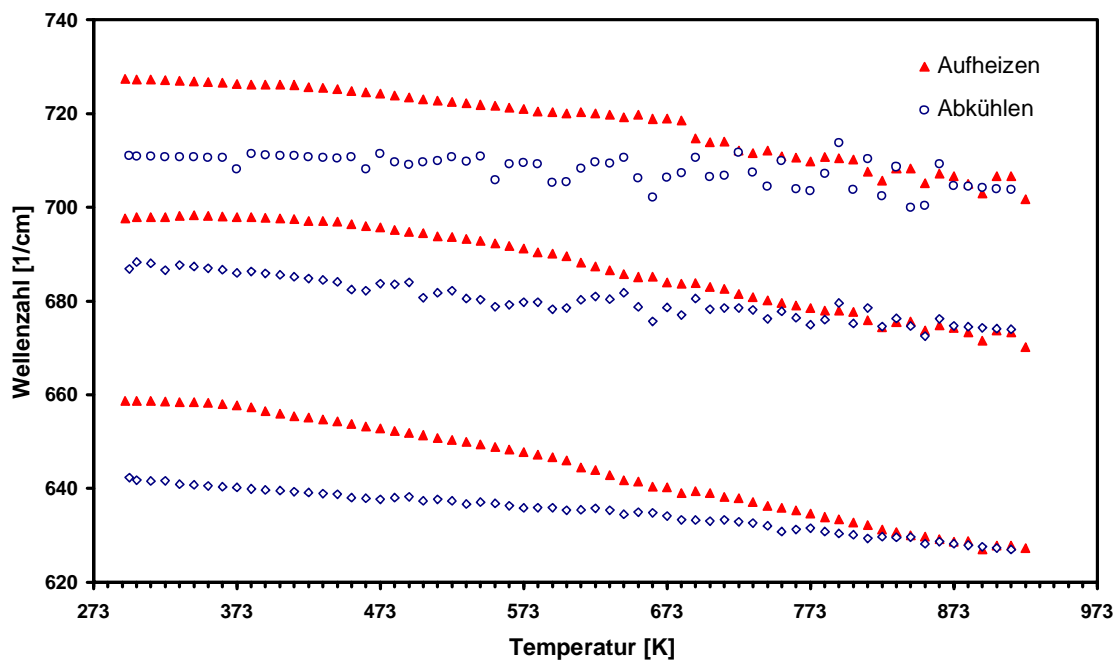
Aus der Betrachtung der durch eine Lorentz Profilanalyse (Abb. 6.43.) ermittelten Bandenlagen ergibt sich für die symmetrischen Schwingungsbanden  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  eine irreversible Frequenzverschiebung zu kleineren Wellenzahlen bei Temperaturerhöhung (Abb. 6.44.). Ihre Positionen lagen vor Beginn der Messung bei  $658,72\text{ cm}^{-1}$ ,  $697,61\text{ cm}^{-1}$  und  $727,41\text{ cm}^{-1}$ . Beim Abkühlen und Erreichen der Ausgangstemperatur von 293 K ergeben sich für die einzelnen Schwingungsbanden  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  Lagen von  $642,31\text{ cm}^{-1}$ ,  $686,86\text{ cm}^{-1}$  und  $710,99\text{ cm}^{-1}$ .  $\nu_1$  zeigt hierbei einen deutlichen linearen Verlauf während  $\nu_2$  und  $\nu_3$  „fit bedingt“ aufgrund der gegebenen Intensitätsverhältnisse unterschiedlich stark ausgeprägte Abweichungen von dieser Linearität aufweisen. Daher wurde auf die Darstellung der integralen Intensität der  $\nu_3$  Schwingungsmode verzichtet.

Die Deformationsschwingungen der Gerüststruktur lassen wiederum das Zusammenlaufen der beiden dem Sodalith zuzuordnenden Schwingungsbanden bei  $457\text{ cm}^{-1}$  und  $428\text{ cm}^{-1}$  auf eine Position um  $442\text{ cm}^{-1}$  während der Hochtemperaturmessung erkennen. Die Ausbildung einer zusätzlichen Absorptionsbande während des Abkühlens kann in diesem Spektralbereich beim  $(\text{NH}_4)_{3,21}\text{Na}_{4,19}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith im Gegensatz zu dem in Kapitel 6.3.2. beschriebenen Azid Sodalith nicht aus der Abbildung 6.42. entnommen werden.





**Abb. 6.43.** Darstellung des Lorentz Profilfits der symmetrischen  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  Gerüstschwingungen von  $(\text{NH}_4)_{3,21}\text{Na}_{4,19}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith bei den angegebenen Temperaturen (schwarz gemessene Spektren, rot Lorentz Kurven, blau resultierende Spektren).



**Abb. 6.44.** Temperaturabhängiger Verlauf der symmetrischen Gerüstschwingungen  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  von  $(\text{NH}_4)_{3,21}\text{Na}_{4,19}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith.

### 6.5. Diskussion

Temperaturabhängige infrarotspektroskopische Untersuchungen an  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith wurden in einer Natriumchlorid und Kaliumbromid Matrix durchgeführt. In Abhängigkeit des Matrixmaterials zeigen die symmetrischen Gerüstschwingungen  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  im Spektralbereich von  $600\text{ cm}^{-1}$  bis  $800\text{ cm}^{-1}$  Frequenzverschiebungen zu geringeren Wellenzahlen entsprechend der nicht linearen Expansion der Gerüststruktur. Die Temperaturabhängigkeit der symmetrischen Streckschwingungen kann mit dem thermischen Expansions- beziehungsweise dem Kontraktionsverhalten von  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith unter Berücksichtigung der Grüneisen Beziehung erklärt werden [104].

Henderson und Taylor [100] beobachteten an unterschiedlich Kationen getauschten  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalithen Frequenzverlagerungen der Gerüstschwingungen bei Änderung des Gitterparameters. Creighton et al. [38] wiesen zudem auf die quantitative Beziehung zwischen der integralen Intensität  $\nu_3$  und dem Expansionszustand des Gerüsts hin.

Messungen in NaCl lassen nun eine reversible Frequenzverlagerung von  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  erkennen. Nicht nur die symmetrischen Gerüstschwingungen, sondern auch die Deformationsschwingungen und asymmetrischen Gerüstschwingungen zeigen gemäß dem thermischen Expansionsverhalten Frequenzverschiebungen. Mit Temperaturerhöhung ist aus den mit Lorentz Oszilatoren analysierten symmetrischen Gerüstschwingungen eine nicht lineare Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen abzulesen. Gleichzeitig setzt eine Dehydratisierung des Sodaliths ein, dessen Infrarotspektrum bei Raumtemperatur Absorptionsbanden eingelagerter Wassermoleküle schwacher Intensität erkennen läßt. Die Entwässerungsreaktion, mit der neben der thermischen Expansion Änderungen in den Gitterparametern verbunden sind, beeinflußt dabei die mit dem Expansionsverhalten verknüpfte Frequenzverschiebung im Temperaturbereich von 293 K bis 883 K und erklärt den beobachteten nicht linearen Verlauf. Die bei Temperaturerniedrigung einsetzende lineare Frequenzverlagerung zu höheren Wellenzahlen verglichen mit der 293 K Messung, ist hingegen auf eine Kontraktion der dehydratisierten Gerüststruktur zurückzuführen. An Hand der Frequenzverschiebungen ist eine Verringerung des Gitterparameters nach Beendigung des Hochtemperaturesperimentes abzuleiten.

Untersuchungen von  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith in Kaliumbromid hingegen lassen eine irreversible Verlagerung der symmetrischen Gerüstschwingungen  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  ab 623 K beobachten. Unterhalb dieser Temperatur in der Aufheizphase ist das gleiche nicht lineare thermische Verhalten von  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  wie bei Messungen in Natriumchlorid zu erkennen.

Mit der Änderung im temperaturabhängigen Verlauf ab 623 K setzt in der Abkühlphase des Experimentes eine eindeutig lineare Frequenzverschiebung der symmetrischen Gerüstschwingungen zu höheren Wellenzahlen ein. Ein Vergleich der Lagen der Gerüstschwingungen bei  $643\text{ cm}^{-1}$ ,  $683\text{ cm}^{-1}$  und  $709\text{ cm}^{-1}$  nach Beendigung des Hochtemperaturesperimentes in KBr mit den von Henderson und Taylor [100] beschriebenen Spektralpositionen unterschiedlich Kalium getauschter  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalithe zeigt eine gute Übereinstimmung mit einem Chlorid Sodalith der Zusammensetzung  $\text{Na}_{1,4}\text{K}_{6,6}[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  (Tab. 6.1.). Ein Anionenaustausch  $\text{Cl}^-$  gegen  $\text{Br}^-$  aus der Matrix kann hingegen ausgeschlossen werden und mit den abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Anionen und der negativen Ladungssphäre des Gerüsts erklärt werden. Die quantitative Betrachtung der integralen Intensität von  $\nu_3$  zeigt ebenfalls Unterschiede in Abhängigkeit der verwendeten Matrixmaterialien. Ist bei Messungen in Natriumchlorid eine durch die Eintrübung experimentell bedingte geringe irreversible Abnahme der integralen Intensität zu beobachten, weisen Untersuchungen in Kaliumbromid eine eindeutig der Expansion der Struktur zuzuordnende irreversible Abnahme auf. Henderson und Taylor [100] beschrieben einen  $\text{Na}_{1,4}\text{K}_{6,6}[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith mit einem Gitterparameter  $a = 920,6\text{ pm}$ . Damit ist eine Vergrößerung des T-O-T Winkels sowie des Tiltwinkel  $\phi$ , dem Expansionsgrad des Gerüsts, verbunden und auf eine Reduktion der integralen Intensität der  $\nu_3$  Gerüstschwingung zu schließen. Auch die Deformationsschwingungen der Gerüststruktur zeigen bei Messungen in KBr Änderungen in den Frequenzlagen und Intensitätsverhältnissen hervorgerufen durch den Matrix-Sodalith Effekt (Kationenaustausch  $\text{Na}^+ \Rightarrow \text{K}^+$ ) analog den von Creighton et al. [38] beschriebenen Infrarotspektren eines  $\text{K}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith.

Bei Änderung der Aufheizrate stellt sich mit Temperaturerhöhung eine Frequenzverschiebung der symmetrischen Gerüstschwingungen vergleichbar den beschriebenen Messungen in Kaliumbromid ein. Oberhalb von 623 K setzt der beschriebene chemische Austausch  $\text{Na}^+$  gegen  $\text{K}^+$  ein. Während des Abkühlens spalten sich hingegen die Gerüstschwingungen im Spektralbereich zwischen  $600\text{ cm}^{-1}$  und  $800\text{ cm}^{-1}$  auf und es kann bei einer Profilmodellierung im Temperaturbereich 773 K bis 663 K, der im folgenden als Homogenisierungsbereich  $T_H$  bezeichnet wird, die Anzahl der einzusetzenden Lorentz Oszilatoren nicht eindeutig bestimmt werden. Zu geringeren Temperaturen unterhalb von 663 K ist im Gegensatz eine eindeutige Profilanalyse mit sechs Frequenzlagen durchzuführen. Aus der Aufspaltung der symmetrischen Gerüstschwingungen und den resultierenden Frequenzlagen bei 293 K kann auf die Herausbildung zweier Kalium

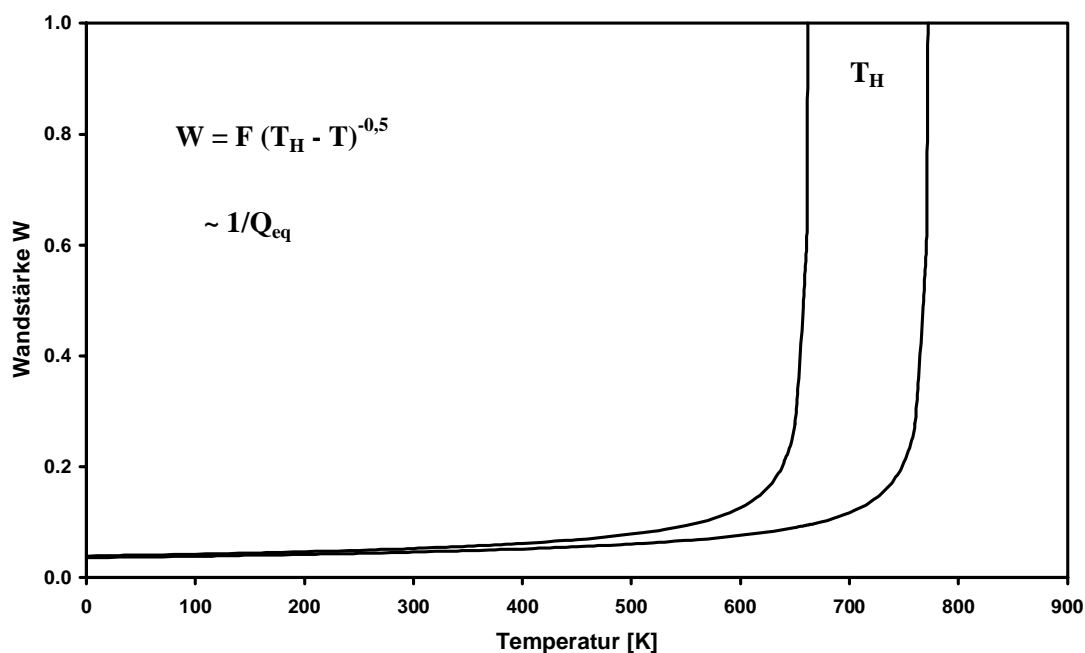
getauschter Chlorid Sodalithe mit den Zusammensetzungen  $\text{Na}_{1,4}\text{K}_{6,6}[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  und  $\text{Na}_{5,3}\text{K}_{2,7}[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  geschlossen werden. Bei Temperaturen oberhalb von 773 K besteht ein chemischer Gradient aus dem Austausch  $\text{Na}^+ \Rightarrow \text{K}^+$ , die Struktur hingegen stellt sich als homogen (d.h. einphasig) dar. Werden 663 K als untere Grenze von  $T_H$  unterschritten, besteht neben dem chemischen Gradienten ein struktureller Gradient, der durch die beschriebene temperaturabhängige Aufspaltung der symmetrischen Gerüstschwingungen  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  zu erkennen ist. Es sind somit innerhalb von Kristalliten Außenbezirke mit hohem Austausch von inneren Bereichen mit geringerem Austausch entsprechend den an Hand Tabelle 6.1. bestimmten Zusammensetzungen der Chlorid Sodalithe zu unterscheiden.

**Tab.6.1.** Gitterparameter und Frequenzlagen für Kalium getauschte Chlorid Sodalithe nach Henderson und Taylor [100].

	a [pm]	$\nu_1$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_2$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_3$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$	887,9	668	712	736
$\text{Na}_{5,4}\text{K}_{2,6}[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$	900,1	656	701	725
$\text{Na}_{5,3}\text{K}_{2,7}[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$	899,9	656	701	725
$\text{Na}_{4,2}\text{K}_{3,8}[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$	906,3	652	695	720
$\text{Na}_{3,3}\text{K}_{4,7}[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$	910,3	649	692	717
$\text{Na}_{2,8}\text{K}_{5,2}[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$	913,4	647	689	714
$\text{Na}_{1,4}\text{K}_{6,6}[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$	920,6	643	683	707
$\text{Na}_{0,4}\text{K}_{7,6}[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$	925,3	640	679	703

Die Aufspaltung der Gerüstschwingungen kann dabei als anormale thermische Änderung des strukturellen Gradienten in Anlehnung an ein Landau Ginzburg Modell zur Beschreibung eines Phasenüberganges zweiter Ordnung mit Zwillingswandbildung angesehen werden [118].  $Q_{\text{eq}}$  als Ordnungsparameter ist durch die Freie Energie  $G_L = A Q_{\text{eq}}^2 + B Q_{\text{eq}}^4$  (1) gegeben und weist entsprechend  $Q_{\text{eq}} = ([T_C - T]/T_C)^{0,5}$  (2) mit  $T_C$  als Temperatur des Phasenübergangs eine Temperaturabhängigkeit auf. Unter Zunahme des Ginzburg Terms  $(dQ/dx)^2$  (3) kann die lokale Variation des Ordnungsparameters über eine Zwillingswand beschrieben werden. Durch die Beziehung  $Q_t(x) = Q_{\text{eq}} \tanh(x/W)$  (4)  $W$  der Wandstärke dieser Zwillingsstruktur kann nach  $W = F (T_C - T)^{0,5}$  (5) ( $W \sim 1/Q_{\text{eq}}$ ) das temperaturabhängige Verhalten von  $W$  quantifiziert werden. Wird nun  $T_C$  gleich  $T_H$  gesetzt, nimmt die Wandstärke der Domäne zu hohen Temperaturen gegen  $T_C$  beziehungsweise  $T_H$  zu und es besteht eine homogene Struktur (Abb.6.45.). Bei Annahme einer

durchschnittlichen Kristallitgröße von einem Mikrometer kann für  $W$  der Domäne eine Größe entsprechend  $1\ \mu\text{m}$  angenommen werden. Zu tieferen Temperaturen kommt es hingegen zu einer Verringerung der Wandstärke und es resultiert die beobachtete strukturelle Zweiphasigkeit. Eine genaue Quantifizierung der Wandstärke bei  $T = 0\ \text{K}$  kann aufgrund der Unkenntnis über den materialabhängigen Charakter des Faktors  $F$  in (5) nicht erfolgen.



**Abb. 6.45.** Temperaturabhängiger Verlauf von  $W$  (vgl. [118]). Der Faktor  $F$  kennzeichnet eine materialabhängige Konstante,  $T_H$  den Homogenisierungsbereich zwischen 663 K und 773 K.

Temperaturabhängige Messungen am  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$  Sodalith in Natriumchlorid und Kaliumbromid zeigen Frequenzverschiebungen der symmetrischen Gerüstschwingungen mit der thermischen Expansion der Gerüststruktur [72]. Durch die Dehydratisierung der Struktur ergeben sich deutliche Abweichungen im Verlauf des Hard Mode Shifts im Vergleich zu den Untersuchungen an  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$  Sodalith. Felsche und Luger [72] beschreiben das Expansionsverhalten des Hydrosodalith, mit der Entstehung von Zwischenphasen der Zusammensetzungen  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_x$  mit  $8 < x \leq 0$  hervorgerufen durch die stufenweise Abgabe von Wasser bei 330 K, 400 K und 450 K, deren temperaturabhängiges Verhalten aus der Integration der  $\text{H}_2\text{O}$  Absorptionsbanden nicht nachvollzogen werden kann. Messungen in Natriumchlorid und Kaliumbromid zeigen

zudem eine bei 603 K abgeschlossene Entwässerung der Sodalith Struktur, die deutlich über der von Felsche und Luger [72] diskutierten Temperatur von 550 K liegt. Die Differenzen aus thermoanalytischen und infrarotspektroskopischen Untersuchungen können ausschließlich mit einer matrixabhängigen Verzögerung der Dehydratisierung verständlich gemacht werden. Eine Rehydratisierung der Struktur kann im einsetzenden Abkühlvorgang durch die Matrix nicht beobachtet werden und erklärt die lineare Frequenzverschiebung der symmetrischen Gerüstschwingungen  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  in Natriumchlorid und Kaliumbromid bei Temperaturerniedrigung. Im Bereich der asymmetrischen Gerüstschwingungen zeigt sich beim Abkühlen des entwässerten Hydrosodalith die Ausbildung einer Schulter zu höheren Wellenzahlen, die mit einer möglichen tetragonalen Verzerrung der dehydratisierten, templatfreien Gerüststruktur im Zusammenhang gebracht werden kann (persönliche Mitteilung, Dr. C. H. Rücher).

Röntgenographische Hochtemperaturmessungen zeigen beim Natriumazid Sodalith und dem Ammonium getauschtem Azid Sodalith zunächst eine Kontraktion der Struktur mit der Dehydratisierung. Die Kontraktion geht oberhalb von 373 K in eine Expansion über und erreicht ab 653 K den maximal expandierten Zustand der Gerüststruktur. Die Expansion des Azid Sodalith überlagert hierbei die fortschreitende Entwässerung auf, die aus der Thermogravimetrie bei 490 K zu schließen ist. Aus früheren infrarotspektroskopischen Hochtemperaturmessungen an Azid Sodalith an Luft (nicht im Rahmen dieser Arbeit dargestellt), ist eine Oxidation der  $\text{N}_3^-$  Anionen zu  $\text{NO}_3^-$  innerhalb der Sodalith Käfige bekannt. Die beobachtete Oxidation kann auch in der Aufspaltung der Interferenzlagen des Azid Sodalith bei temperaturabhängigen röntgenographischen Untersuchungen ab 463 K nachvollzogen werden und es liegen zwei Phasen vor, ein Azid Sodalith, der mit weiter ansteigender Temperatur durch die Oxidation des Azid abgebaut wird, und ein Nitrat Sodalith, dessen Expansionsverhalten von Buhl [118] charakterisiert worden ist.

Hochtemperaturmessungen mit der Infrarotspektroskopie an den Verbindungen im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{NaN}_3-\text{H}_2\text{O}$  in Kaliumbromid unter Vakuumbedingungen zeigen den beschriebenen Kationenaustauscheffekt. Mit der Temperaturerhöhung ist ähnlich wie beim Hydrosodalith eine Dehydratisierung der Gerüststruktur zu beobachten, die zu einer nicht linearen Frequenzverschiebung der symmetrischen Gerüstschwingungen führt. Die eingelagerten Azid Anionen erfahren mit steigender Temperatur eine Änderung der Bandenstruktur der asymmetrischen Streckschwingungen. Diese Beobachtungen können mit einer Änderung der kristallographischen Umgebung durch die einsetzende Dehydratisierung,

dem thermischen Abbau des  $\text{N}_3^-$  Anions, beziehungsweise der einsetzenden Reaktion des Kohlenstoffs mit Stickstoff zu Cyanid und dem resultierenden temperaturabhängigen Verhalten der Gerüststruktur erklärt werden. Die Entstehung von Cyanid ist in der Thermogravimetrie bei 712 K an einem für chemische Reaktionen charakteristischen exothermen Signal zu beobachten, das mit den infrarotspektroskopischen Beobachtungen in Bezug auf das Auftreten der asymmetrischen Streckschwingungen von  $\text{CN}^-$  [92] in guter Übereinstimmung steht.

---

**Anhang A Literaturverzeichnis**

- [1] Matthes, S., Mineralogie, Springer Verlag Berlin, 1990
- [2] Strunz, H., Mineralogische Tabellen, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G., 7. Auflage Leipzig, (1978)
- [3] Barrer, R. M., Hydrothermal Chemistry of Zeolites, Academic Press, London, New York, (1982)
- [4] Barrer, R. M., Cole, J. F., J. Chem. Soc. A, (1970), 1516
- [5] Buhl, J.-Chr., J. Crystal Growth 108 (1991), 143
- [6] Buhl, J.-Chr., J. Solid State Chem. 91 (1991), 16
- [7] Buhl, J.-Chr., Thermochim. Acta 189 (1991), 75
- [8] Buhl, J.-Chr., J. Solid State Chem. 94 (1991), 19
- [9] Buhl, J.-Chr., Mundus, C., Löns, J. und Hoffmann, W., Z. Naturforsch. 49a (1994), 1171
- [10] Buhl, J.-Chr. und Löns, J., J. Solid State Chem. 112 (1994), 243
- [11] Buhl, J.-Chr. und Löns, J., Journal of Alloys and Compounds 235 (1996), 41
- [12] Buhl, J.-Chr., Mater. Res. Bull. 28 (1993), 1319
- [13] Buhl, J.-Chr., Thermochim. Acta 219 (1993), 205
- [14] Buhl, J.-Chr., Habilitation, Universität Münster, Fakultät Chemie (1991)
- [15] Thomson, W., Trans. Roy. Soc. Edinb. I (1811), 390
- [16] Pauling, L., Z. Krist. 74 (1930), 213
- [17] Löns, J., Schulz, H., Acta Cryst. 23 (1967), 434
- [18] Meier, W. M., Molecular Sieves, Society of the Chemical Industry, London (1968), 10
- [19] Löwenstein, W., Am. Mineral. 39 (1954), 92
- [20] Frye, Th., Diplomarbeit, Universität Münster, Fakultät Chemie (1992)



- 
- [21] Brenchley, M. E., Weller, M. T., *Zeolites* 14 (1994), 682
- [22] Gurris, Ch., Dissertation, Universität Münster, Fakultät Chemie (1995)
- [23] Ozin, G. A., Stein, A., Mac Donald, P. M., Stucky, G. D., *J. Phys. Chem.* 94 (1990), 6948
- [24] Hund, F., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 511 (1984), 225
- [25] Barrer, R. M., Freund, E. F., *J. Chem. Soc. Dalton* (1974), 1523
- [26] Pietsch, H.-H., E., Diplomarbeit, Universität Münster, Fakultät Chemie (1993)
- [27] Pietsch, H.-H., E., Buhl, J.-Chr., Hoffmann, W., *Beih. Eur. J. Mineral.* Vol 5 No. 1 (1993), 175
- [28] Veit, Th., Buhl, J.-Chr., Hoffmann, W., *Catal. Today* 8
- [29] Liebau, F., *Structural Chemistry of Silicates*, Springer Verlag Berlin (1985), 145
- [30] Breck, D. W., *Zeolite Molecular Sieves*, J. Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto (1974)
- [31] Luger, S., Dissertation, Universität Konstanz, Fakultät Chemie (1987)
- [32] Barrer, M., Vaughan, D. E. W., *J. Phys. Chem. Soc. A* (1970), 1523
- [33] Sherry, S., *J. Phys. Chem.*, 70 (1966), 1158
- [34] Taylor, D., *Mineral. Mag.* 38 (1972), 593
- [35] Depmeier, W., *Acta Cryst. B* 40 (1984), 185
- [36] Beagley, B., Titiloye, J. O., *Structural Chemistry* 3 (1992), 429
- [37] Rüscher, C. H., Buhl, J.-Chr., *Z. Krist. Suppl. Issue No. 15* (1998), 113
- [38] Creighton, J. A., Deckmann, H. W., Newsam, J. M., *J. Phys. Chem.* 98 (1994), 448
- [39] Rössler, H. J., *Lehrbuch der Mineralogie*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 5. Auflage (1991)
- [40] Pauling, L., *Proc. Nat. Acad. Sci* 16 (1930), 453
- [41] Kozu, S., Takane, K., *Proc. of the Imperial Academy Tokyo* 9 (1933), 105

- 
- [42] Kozu, S., Takane, K., *Strukturber.* 3 (1935), 150
- [43] Jarchow, O., *Fortschr. Min.* 40 (1962), 55
- [44] Jarchow, O., *Z. Krist.* 122 (1965), 407
- [45] Merlino, S., Orlandi P., *Am. Mineral.* 62 (1977) 321
- [46] Barrer, R. M., Cole, J. F., Villinger, H., *J. Z. Kristallogr.* 128 (1969), 352
- [47] Grundy, H. D., Hassan, I., *Can. Mineral.* 20 (1982), 239
- [48] Tißler, A., Müller, U., Unger, K. K., *Nachr. Chem. Techn. Lab.* 36 (1988), 624
- [49] Jacobs, P. A., Martens, J. A. „Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolites. *Stud. Surf. Sci. Catal.* Bd. 33. Elsevier, Amsterdam 1987
- [50] Rabo, J. A., Pickert, P. E., Stamiros, D. und Boyle, J. E. „*Actes 2. Congr. Int. Catal.* 1960, 2055
- [51] Plank, C. J., Rosinski, E. J. und Hawthorne, W. P., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 3, 165 (1964)
- [52] Hansford, R. C., Reeg, C.P., Wood, F. C. und Vael, R. P., *Pet. Eng.* 32, C7-C12 (1960)
- [53] Weisz, P. W., *Pure Appl. Chem.* 52, 2091 (1980)
- [54] Lago, R. M., Haag, W. O., Mikovsky, R. J., Olson, D. H., Hellring, S. D., Schmitt, K. D., Kerr, G. T., *Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Zeolite Conference*, Murakami, Y, Iijima, A., Ward, J. W. (Eds.), Kodansha Ltd., Tokyo, S. 677: The Nature of the Catalytic sites in HZSM-5 - Activity Enhancement
- [55] Jacobs, P. A., *Carboniogenic activity of zeolites*, Elsevier, Amsterdam (1977)
- [56] Weisz, P. B. und Frilette, V. J., *J. Phys. Chem.* 64 (1960) , 382
- [57] Chen, N. Y., Mazink, J., Schwartz, A. B. und Weisz, P. B., *Oil Gas J.*, 66 (1968). 154
- [58] Csicsery, S. M., *Zeolites* 4 (1984), 202

- 
- [59] Thomas, J. M., *Spektrum der Wissenschaft Digest 2: Moderne Chemie* (1995)
- [60] Kubelková, L., Drozdová, L., Brabec, L., T., Nováková, J., Kortla, J. Hülstede, P., Jaeger, N. I., Schulz-Ekloff, G., *Stud. Surf. Sci Catal.* 85 (1996), 15517
- [61] Kubelková, L., Vylita, J., Brabec, L., Drozdová, L., Bolom, T., Nováková, G., Schulz-Ekloff, G., Jaeger, N. I., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996), 2035
- [62] Schulz-Ekloff, G., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 85 (1994), 145
- [63] Barrer, M., Freund, E. F., *J. Chem. Soc. A* (1970), 1523
- [64] Taylor, J. M., Marshall, D. J., Evans, H. J., *J. Phys. Chem. Solids* 32 (1971), 2021
- [65] Schipper, D. J., van Doorn, C. Z., Bolwijn, P. T., *J. Amer. Ceram. Soc.* 55(5) (1972), 256
- [66] Bolwijn, P. T., Schipper, D. J., van Doorn, C. Z., *J. Appl. Phys.* 43(1) (1972), 132
- [67] Barrer, R. M., Cole, J. F., *J. Phys. Chem. Solids* 29 (1968), 1755
- [68] Brenchley, M. E., Weller, W. T., *J. Mater. Chem.* 2(10) (1992) 1003
- [69] Ozin, G. A., Kuppermann, A., Stein, A., *Angew. Chem., Adv. Mater.* 101 (1989), 373
- [70] Wilson, S. T., Lok, B. M., Messina, C. D., Cannen, T. R. und Flanigen, E. M., *J. Am. Chem. Soc.* 104, 1146 (1982)
- [71] Nenoff, T. M., Harrison, W. T. A., Gier, T. E.; Stucky, G. D., *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991), 378
- [72] Felsche, J., Luger, S., *Thermochimica Acta* 118 (1987), 35
- [73] Felsche, J., Luger, S., *Ber. Dtsch. Bunsenges. Phys. Chem.* 51 (1986), 731
- [74] Felsche, J., Luger, S., Baerlocher, Ch., *Zeolites*, 6 (1986), 367
- [75] Felsche, J., Luger, S., *Acta Cryst.*, C43 (1987), 809
- [76] Luger, S., Felsche, J. *Acta Cryst.*, C43 (1987), 1

- 
- [77] Gesing, Th. M., MS-DOS Version des Programmpaketes Kristall. Basierend auf dem VAX Quellcode von M. Möller, Dissertation Universität Dortmund 1983 (1995)
- [78] Sheldrick, G. M., SHELXS-86 Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen (1986)
- [79] Sheldrick, G. M., SHELXL-93 Programm zur Berechnung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen (1993)
- [80] Izumi, F., in „The Rietveld Method“ ed. By R. A. Young, Oxford University Press, Oxford (1993)
- [81] Allmann, R., Röntgen-Pulver-Diffraktometrie, Clausthaler Tektonische Hefte 29, Verlag Sven von Loga (1994)
- [82] Cagliotti, G., Paoletti, A., Ricci, F. P., Nucl. Inst. 3 (1958), 223
- [83] Hill, R. J., Fischer, F. X., J. Appl. Crystallogr. 23 (1994), 462
- [84] Young, R. A., The Rietveld Method, Oxford University Press, (1993)
- [85] Klinowski, J., Anal. Chim. Acta, 283 (1993), 929
- [86] Engelhardt, G., Sieger, P., Felsche, J., Anal. Chim. Acta, 283 (1993), 967
- [87] Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Thieme Verlag Stuttgart, (1995)
- [88] Iiishi, K., Tomisaka, T., Kato, T., Umegaki, Y., Neues. Jb. Miner. Abh., 115 (1971), 343
- [89] Moenke, H. H. W., Chapter 16 Ibid
- [90] Flanigen, E. M., Kathami, H., Szymanski, H., Advances in Chemistry Series, I 16 (1971), 201
- [91] Kessler, G., Z. Anorg. Allg. Chem., 343 (1966), 25
- [92] Weidlein, J., Müller, U., Dehnicke, K., Schwingungsfrequenzen I, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1981)

- 
- [93] Hesse, M., Meier, H., Zech, B, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1995)
- [94] Engelhardt, G., Felsche, J., Sieger, P., J. Am. Chem. Soc., 114 (1992), 1173
- [95] Hassan, I., Grundy, H., Acta Cryst., C 39 (1983), 3
- [96] Mc Millan, P., Remmele, R. L., Am. Min. 71 (1986), 772
- [97] Hartwig, C. M., Rahn, L. A., J. Chem. Phys., 67 (1977), 4260
- [98] Stein, A., Ozin, G. A., Advances in the Synthesis and Reactivity of Solids II (1994), 93
- [99] Ivanova, T .N., Krasilnikova, O. K., Sarakhov, A. I., Dubinin, M. M., Bull. Acad. Scie, SSSR, Dir. Chem. Science, 26 (1977), 880
- [100] Henderson, C. M. B., Taylor, D., Spectrochimica Acta, 33 (1977), 283
- [101] Kempa, P. B., Behrens, P., Aßmann, S., Wiebcke, M., Felsche, J., Z. Krist., Suppl. 5 (1992), 129
- [102] Hermeler, G., Buhl, J.-Chr., Hoffmann, W., Catalysis Today, 8 (1990), 415
- [103] Taylor, D., Mineral. Petrol., 51 (1975), 39
- [104] Salje, E. K. H., Phase Transitions, 37 (1992), 83
- [105] Pietsch, H.-H. E., Dissertation, Universität Hannover, Fachbereich Geowissenschaften
- [106] Ingold, C. K., Organic Chemistry, Bell, London (1969), 16
- [107] Holleman, A. F., Wiberg, E., Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin (1995)
- [108] Fechtelkord, M., Stief, F., Buhl, J.-Ch., American Mineralogist, 86 (2001), 165
- [109] Lemberg, J., Z. Deut. Geol. Gessel., 39 (1887), 559
- [110] Friedel, C., Friedel, G., Bull. Soc. Mineral. Fr., 13 (1890), 182 und 239

- 
- [111] Emeleus, H. J., Anderson, J. S., *Modern Aspects of Inorganic Chemistry*, 212, Routledge, London, 1938
- [112] Barrer, R. M., Daniels, E. A., Madigan, G. A., *J. C. S. Dalton*, (1976), 1805
- [113] Barrer, R. M., Cole, J. F., Sticher, H., *J. Chem. Soc. A* (1968), 2475
- [114] Barrer, R. M., Cole, J. F., *J. Chem. Soc. A* (1970), 1516
- [115] Aghdaee, S. R., Rae, A. I. M., *Acta Cryst. B*, 40 (1984), 214
- [116] Stevens, E. D., Hope, H., *Acta Cryst. A*, 33 (1977), 723
- [117] Zheng, K., Gerson, A. R., Addai-Mensah, J., Smart, R. St. C., *J. Crystal Growth*, 171 (1997), 197
- [118] Buhl, J.-Ch., *Thermochimica Acta*, 189 (1991), 75
- [119] Hayward, S. A., Chrosch, J., Salje, E. K. H., Carpenter, M., *Eur. J. Mineral.*, 8 (1996), 1301

**Anhang B    Abbildungsverzeichnis****Seite**

- Abb. 2.1.** Verknüpfung der  $\text{SiO}_4^{4-}$ - und  $\text{AlO}_4^{5-}$ -Tetraeder über gemeinsame Sauerstoffatome (rot) a) zu  $[\text{AlSiO}_4]_3$  Ringen als sekundäre Baueinheit nach Meier b) [18]. **5**
- Abb. 2.2.** Der Sodalith- oder  $\beta$ -Käfig a) und die durch die raumausfüllende Packung entstehende Sodalith Struktur b). **5**
- Abb. 2.3.** Voll expandierter a) und partiell kollabierter Zustand der Sodalithstruktur b). **6**
- Abb. 2.4.** Darstellung der Verknüpfung der  $\epsilon$ -Käfige a) und Projektion der Cancrinitstruktur senkrecht (001) b). **7**
- Abb. 3.1.** „cold-seal“-Autoklav 1. Bohrung für das Thermoelement, 2. Autoklav, 3. Verschlußmutter, 4. Verschlußstück, 5. Hochdruckleitung, 6. Probe, 7. Edelstahlfüllstücke, 8. Konusdichtung, 9. Koller, 10 Verschlußstück, Verbindung zur Hochdruckleitung. **11**
- Abb. 4.1.** Pulverdiffraktogramme der Phasen im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . Dargestellt sind die Beugungsdiagramme der synthetisierten sowie der durch die Behandlungen mit destilliertem Wasser erhaltenen Verbindungen (von unten nach oben). Die Diffraktogramme sind jeweils um  $2^\circ 2\theta$  zueinander zur besseren Übersicht verschoben. **20**
- Abb. 4.2.** Infrarotspektren der synthetisierten Verbindung (unten) und der nach elfmaliger Behandlung mit destilliertem Wasser erhaltenen Phase (oben). **21**
- Abb. 4.3.** Infrarotspektren der synthetisierten Verbindung mit Profilanalyse (unten) und der nach elfmaliger Behandlung mit destilliertem Wasser erhaltenen Phase (oben). Rot eingezeichnet ist die resultierende Deformationsschwingung des Wassers bei  $1633 \text{ cm}^{-1}$ . **22**
- Abb. 4.4.** Halbwertsbreiten des (622)-Reflexes in Abhängigkeit zur Anzahl der Behandlungen mit destilliertem Wasser. Zwischen dem vierten und **23**

sechsten Durchgang kann eine deutliche Zunahme als Hinweis auf eine zweite Phase erkannt werden.

- Abb. 4.5.** Infrarotspektren des synthetisierten Sodalith und der durch die Behandlung mit destilliertem Wasser in Bergmann-Tölg Autoklaven bei 353 K erhaltenen Phasen (von unten nach oben) im Bereich der Deformations- (links) und der symmetrischen Streckschwingungen (rechts). **23**
- Abb. 4.6.** Infrarotspektren des synthetisierten Sodalith und der durch die Behandlung mit destilliertem Wasser in Bergmann-Tölg Autoklaven bei 353 K erhaltenen Phasen (von oben nach unten) im Bereich der Gastmoleküle. Die Pfeile markieren die Lage der aufgespaltenden Carbonat Streckschwingung  $\nu_{as}$ . **24**
- Abb. 4.7.** Pulverdiffraktogramme der in 1-molarer Lithiumnitrat Lösung getauschten Hydrosodalithe. **26**
- Abb. 4.8.** Infrarotspektren der in 1-molarer Lithiumnitrat Lösung getauschten Hydrosodalithe. **27**
- Abb. 4.9.** Röntgenpulverdiagramm mit Differenzkurve und Reflexpositionen von für 24 h bei 471 K Lithium getauschten Hydrosodalith. **28**
- Abb. 4.10.** Röntgenpulverdiagramm mit Differenzkurve und Reflexpositionen von für 72 h bei 471 K Lithium getauschten Hydrosodalith. **29**
- Abb. 4.11.** Pulverdiffraktogramme der in 1-molarer Kaliumnitrat Lösung getauschten Hydrosodalithe. **31**
- Abb. 4.12.** Pulverdiffraktogramme der für 48 h bei 353 K getauschten Hydrosodalithe und den in der Darstellung angegebenen Molaritäten der Kaliumnitrat Lösung. **32**
- Abb. 4.13.** Infrarotspektren der in 1-molarer Kaliumnitrat Lösung getauschten Hydro Sodalithe. **32**



<b>Abb. 4.14.</b> Infrarotspektren der für 48 h bei 353 K getauschten Hydrosodalithe und den in der Darstellung angegebenen Molaritäten der Kaliumnitrat Lösung.	<b>33</b>
<b>Abb. 4.15.</b> Röntgenpulverdiagramm mit Differenzkurve und Reflexpositionen des für 48 h bei 471 K Kalium getauschten Hydrosodalith.	<b>34</b>
<b>Abb. 4.16.</b> Röntgenpulverdiagramm mit Differenzkurve und Reflexpositionen des für 72 h bei 471 K getauschten Hydrosodalith.	<b>35</b>
<b>Abb. 4.17.</b> Pulverdiffraktogramme der in einer 1-molaren Rubidiumnitrat Lösung getauschten Hydrosodalithe.	<b>37</b>
<b>Abb. 4.18.</b> Infrarotspektren der in einer 1-molaren Rubidiumnitrat Lösung getauschten Hydrosodalithe.	<b>38</b>
<b>Abb. 4.19.</b> Röntgenpulverdiagramm mit Differenzkurve und Reflexpositionen des für 48 h bei 471 K h getauschten Hydrosodalith.	<b>39</b>
<b>Abb.5.1.</b> Infrarotspektrum von $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_2$ Sodalith mit den charakteristischen Gerüstschwingungen der Struktur und Absorptionsbanden eingelagerter Gastmoleküle.	<b>46</b>
<b>Abb. 5.2.</b> Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Sodalith Einkristallsynthese bei 673 K und 0,15 GPa.	<b>47</b>
<b>Abb. 5.3.</b> Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_2$ Sodalith mit streng alternierend angeordneten $\text{SiO}_4^{4-}$ und $\text{AlO}_4^{5-}$ Tetraedern und statistisch verteilten $\text{N}_3^-$ Anionen entlang der [111] Richtung.	<b>48</b>
<b>Abb. 5.4.</b> Infrarotspektrum von $\text{Na}_{7,6}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,6}(\text{H}_2\text{O})_2$ Cancrinit. Erkennbar sind die charakteristischen Gerüstschwingungen der Cancrinit Struktur als auch die Absorptionsbanden eingebauter Gastmoleküle.	<b>50</b>
<b>Abb. 5.5.</b> Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Cancrinit Einkristallsynthese bei 673 K und 0,15 GPa.	<b>51</b>

- Abb. 5.6.** Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{Na}_{7,6}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,6}(\text{H}_2\text{O})_2$  Cancrinit parallel der c-Achse. **54**
- Abb. 5.7.** Pulverdiffraktogramme der Produkte der hydrothermalen Umsetzung von Kaolin mit einer 2-, 4- und 8-molaren Natriumhydroxid Lösung (von unten nach oben) bei 456 K und einer Synthesezeit von 96 h (links) beziehungsweise 240 h (rechts) im Winkelbereich von  $5^\circ$  bis  $85^\circ 2\theta$ . **56**
- Abb. 5.8.** Indizierte Pulverdiffraktogramme im Winkelbereich zwischen  $20^\circ$  und  $40^\circ 2\theta$  der in Abbildung 5.7. beschriebenen Synthesen mit einer 2-, 4- und 8-molaren Natriumhydroxid Lösung (von unten nach oben) bei 456 K für 96 h (links) und 240 h (rechts). Die Interferenzlagen des Sodalith sind zur Unterscheidung von Cancrinit mit kursiven Indizes markiert. **56**
- Abb. 5.9.** Pulverdiffraktogramme der Produkte der hydrothermalen Umsetzung von Kaolin mit einer 1- (links) und 16-molaren (rechts) Natriumhydroxid Lösung bei 456 K und einer Synthesezeit von 96 h (unten) beziehungsweise 240 h (oben). **58**
- Abb. 5.10.** Indizierte Pulverdiffraktogramme im Winkelbereich zwischen  $20^\circ$  und  $40^\circ 2\theta$  der in Abbildung 5.9. beschriebenen Synthesen bei 456 K mit einer 1- (links) und einer 16-molaren (rechts) Natriumhydroxid Lösung. Die Interferenzlagen des Sodalith sind zur Unterscheidung von Cancrinit mit kursiven Indizes markiert. **58**
- Abb. 5.11.** Pulverdiffraktogramme der Produkte der hydrothermalen Umsetzung von Kaolin mit einer 2-, 4- (links, unten und oben) und einer 8- und 16-molaren (rechts, unten und oben) Natriumhydroxid Lösung bei 456 K, einer Einwaage von 0,5 g Natriumazid und einer Synthesezeit von 96 h. **59**
- Abb. 5.12.** Indizierte Pulverdiffraktogramme der in Abbildung 5.11. beschriebenen Synthesen bei 471 K für 96 h mit einer 2-, 4- (links) und einer 8-, 16-molaren Natriumhydroxid Lösung im Winkelbereich zwischen  $20^\circ$  und  $40^\circ 2\theta$ . Die Interferenzlagen des Sodalith sind zur Unterscheidung von Cancrinit mit kursiven Indizes markiert, die des Zeolith kursiv unterstrichen. **59**

- Abb. 5.13.** Pulverdiffraktogramme der Produkte der hydrothermalen Umsetzung des Solgels mit einer 2-, 8- (links, unten und oben) und einer 16-molaren (rechts) Natriumhydroxid Lösung bei 456 K und einer Synthesezeit von 96 h. **60**
- Abb. 5.14.** Indizierte Pulverdiffraktogramme der in Abbildung 5.13. beschriebenen Synthesen des Solgels und einer 2-, 8- (links, unten und oben) und einer 16-molaren (rechts) Natriumhydroxid Lösung bei 456 K und einer Synthesezeit von 96 h im Winkelbereich zwischen  $20^\circ$  und  $40^\circ$   $2\theta$ . Die Interferenzlagen des Sodalith sind mit kursiven Indizes markiert. **61**
- Abb. 5.15.** Infrarotspektren der Produkte der hydrothermalen Umsetzung von Kaolin mit einer 2-, 4- und 8-molaren Natriumhydroxid Lösung (von unten nach oben) bei 456 K und einer Synthesezeit von 96 h. **62**
- Abb. 5.16.** Infrarotspektren der in Abbildung 5.15. dargestellten Syntheseprodukte im Bereich der Gerüst- (links) und im Bereich der Gastmolekülschwingungen (rechts) (Pfeile siehe Text). **63**
- Abb. 5.17.** Infrarotspektren der Produkte der hydrothermalen Umsetzung von Kaolin mit einer 2-, 4- und 8-molaren Natriumhydroxid Lösung (unten nach oben) bei 456 K und einer Synthesezeit von 240 h. **64**
- Abb. 5.18.** Infrarotspektren der in Abbildung 5.17. dargestellten Syntheseprodukte im Bereich der Gerüst- (links) und im Bereich der Gastmolekülschwingungen (rechts) (Pfeile siehe Text). **64**
- Abb. 5.19.** Infrarotspektren der Produkte der hydrothermalen Umsetzung von Kaolin mit einer 1-molaren Natriumhydroxid Lösung bei 456 K und einer Synthesezeit von 96 h (unten) und 240 h (oben). **65**
- Abb. 5.20.** Infrarotspektren der in Abbildung 5.19. dargestellten Syntheseprodukte im Bereich der Gerüst- (links) und im Bereich der Gastmolekülschwingungen (rechts) (Pfeile siehe Text). **66**
- Abb. 5.21.** Infrarotspektren der Produkte der hydrothermalen Umsetzung von Kaolin mit einer 16-molaren Natriumhydroxid Lösung bei 456 K und einer Synthesezeit von 96 h (unten) und 240 h (oben). **66**

- Abb. 5.22.** Infrarotspektren der in Abbildung 5.21. dargestellten Syntheseprodukte im Bereich der Gerüst- (links) und im Bereich der Gastmolekülschwingungen (rechts) (Pfeile siehe Text). **67**
- Abb. 5.23.** Infrarotspektren der Produkte der hydrothermalen Umsetzung von Kaolin mit einer 2- (unten) und einer 4-molaren (oben) Natriumhydroxid Lösung bei 456 K, einer Einwaage von 0,5 g Natriumazid und einer Syntheszeit von 96 h. **68**
- Abb. 5.24.** Infrarotspektren der in Abbildung 5.25. dargestellten Syntheseprodukte im Bereich der Gerüst- (links) und im Bereich der Gastmolekülschwingungen (rechts) (Pfeile siehe Text). **69**
- Abb. 5.25.** Infrarotspektren der Produkte der hydrothermalen Umsetzung von Kaolin mit einer 8- (unten) und einer 16-molaren (oben) Natriumhydroxid Lösung bei 456 K, einer Einwaage von 0,5 g Natriumazid und einer Syntheszeit von 96 h. **69**
- Abb. 5.26.** Infrarotspektren der in Abbildung 5.25. dargestellten Syntheseprodukte im Bereich der Gerüst- (links) und im Bereich der Gastmolekülschwingungen (rechts) (Pfeile siehe Text). **70**
- Abb. 5.27.** Infrarotspektren der Produkte der hydrothermalen Umsetzung des Solgels mit einer 2- (unten), 8- (Mitte) und einer 16-molaren (oben) Natriumhydroxid Lösung bei 456 K und einer Syntheszeit von 96 h. **71**
- Abb. 5.28.** Infrarotspektren der in Abbildung 5.27. dargestellten Syntheseprodukte im Bereich der Gerüst- (links) und im Bereich der Gastmolekülschwingungen (rechts) (Pfeile siehe Text). **72**
- Abb. 5.29.**  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren der Produkte der Syntheseansätze 1 und 2 (Tab. 5.7.). Die Abbildungen 5.29. a bis 5.29. c bezeichnen jeweils die Produkte der 96 h dauernden, die Abbildungen 5.29. d und 5.29. f hingegen die 240 h Produkte der dauernden Synthesen der 2-, 4- und 8-molaren Umsetzungen. **73**

- Abb. 5.30.**  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren der Produkte der 96 h dauernden Syntheseansätze von Kaolin mit einer 2- (links) und 4-molaren (rechts) Natriumhydroxid Lösung bei einer Umsetzungstemperatur von 456 K. **74**
- Abb. 5.31.**  $^{23}\text{Na}$ -MAS-NMR-Spektren der Produkte der 96 h (links) und 240 h (rechts) dauernden Syntheseansätze von Kaolin mit einer 2-molaren Natriumhydroxid Lösung bei einer Umsetzungstemperatur von 456 K. **75**
- Abb. 5.32.** TG-, DTG- und DTA-Kurve der simultanen Thermoanalyse von Azid Cancrinit in Stickstoff Atmosphäre (Umsatz von Kaolin für 240 h bei 456 K in 2-molarer Natriumhydroxid Lösung). **78**
- Abb. 5.33.** TG-, DTG- und DTA-Kurve der simultanen Thermoanalyse von Azid Cancrinit in Stickstoff Atmosphäre (Umsatz des Solgels für 96 h bei 456 K in 8-molarer Natriumhydroxid Lösung). **79**
- Abb. 5.34.** TG-, DTG- und DTA-Kurve der simultanen Thermoanalyse von Azid Sodalith in Helium Atmosphäre (Umsatz von Kaolin für 96 h bei 471 K in 16-molarer Natriumhydroxid Lösung). **80**
- Abb. 5.35.** Röntgenpulverdiagramm mit Differenzkurve und Reflexpositionen von Sodalith (schwarz) und Cancrinit (rot) von  $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith. Seite 80 **81**
- Abb. 5.36.** Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$  Sodalith mit der statistischen Verteilung der  $\text{N}_3^-$  Anionen entlang der [111] Richtung Sodalith. Seite 82 **83**
- Abb. 5.37.** Infrarotspektren von Azid Sodalith (unten) und von Ammonium getauschten Azid Sodalith (oben). **84**
- Abb. 5.38.** Darstellung der Infrarotspektren der Gerüstschwingungen von Azid Sodalith (unten) und von Ammonium getauschten Azid Sodalith (oben) und der Schwingungsbanden der eingelagerten Gastmoleküle (Pfeile siehe Text). **85**

Anhang B	150
<b>Abb. 5.39.</b> Röntgenpulverdiagramm mit Differenzkurve und Reflexpositionen von Sodalith (schwarz) und Cancrinit (rot) von $(\text{NH}_4)_{3,21}\text{Na}_{4,19}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$ Sodalith.	<b>86</b>
<b>Abb. 5.40.</b> Darstellung der Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_{3,21}\text{Na}_{4,19}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$ Sodalith mit der statistischen Verteilung der $\text{N}_3^-$ Anionen entlang [111].	<b>88</b>
<b>Abb. 6.1.</b> Temperaturabhängiger Verlauf der Interferenzlinien (200), (211), (310), (222) und (321) des $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$ Sodalith zwischen 293 K und 973 K im Beugungsbereich von $7^\circ$ bis $17,5^\circ 2\theta$ .	<b>93</b>
<b>Abb. 6.2.</b> Vergleich der temperaturabhängigen Expansion des Gitterparameters des $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$ Sodalith dieser Arbeit (schwarz) mit den von Henderson und Taylor durchgeführten Messungen [99] (rot).	<b>94</b>
<b>Abb. 6.3.</b> Infrarotspektrum von $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$ Sodalith in Natriumchlorid Matrix bei 293 K.	<b>95</b>
<b>Abb. 6.4.</b> Temperaturabhängige Infrarotspektren von $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$ Sodalith während des Aufheiz- (links) und Abkühlprozesses (rechts).	<b>96</b>
<b>Abb. 6.5.</b> Temperaturabhängige Darstellung der normierten integralen Intensitäten der symmetrischen und asymmetrischen Gerüstschwingungen.	<b>96</b>
<b>Abb. 6.6.</b> Lorentz Profilanalyse der symmetrischen Gerüstschwingungen $\nu_1$ , $\nu_2$ und $\nu_3$ von $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$ Sodalith bei angegebenen Temperaturen (schwarz gemessene Spektren, rot Lorentz Kurven, blau resultierende Spektren).	<b>97</b>
<b>Abb. 6.7.</b> Temperaturabhängiger Verlauf der symmetrischen Gerüstschwingungen $\nu_1$ , $\nu_2$ und $\nu_3$ von $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$ Sodalith.	<b>98</b>
<b>Abb. 6.8.</b> Temperaturabhängiger Verlauf der integralen Intensität der $\nu_3$ Gerüstschwingung von $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$ Sodalith.	<b>98</b>
<b>Abb. 6.9.</b> Temperaturabhängige Infrarotspektren von $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$ Sodalith während des Aufheiz- (links) und Abkühlprozesses (rechts).	<b>100</b>

Anhang B	151
<b>Abb. 6.10.</b> Lorentz Profilanalyse der symmetrischen Gerüstschwingungen $\nu_1$ , $\nu_2$ und $\nu_3$ von $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$ Sodalith bei angegebenen Temperaturen (schwarz gemessene Spektren, rot Lorentz Kurven, blau resultierende Spektren).	101
<b>Abb. 6.11.</b> Temperaturabhängiger Verlauf der symmetrischen Gerüstschwingungen $\nu_1$ , $\nu_2$ und $\nu_3$ von $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Cl}_2$ Sodalith.	101
<b>Abb. 6.12.</b> Temperaturabhängiger Verlauf der integralen Intensität der $\nu_3$ Gerüstschwingung von $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$ Sodalith.	102
<b>Abb. 6.13.</b> Temperaturabhängiger Verlauf der symmetrischen Gerüstschwingungen $\nu_1$ , $\nu_2$ und $\nu_3$ von $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Cl}_2$ Sodalith ( $T_H$ bezeichnet den Bereich der Homogenisierungstemperatur zwischen 663 K und 773 K).	103
<b>Abb. 6.14.</b> Temperaturabhängige Infrarot-spektren von $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$ Sodalith während des Abkühlprozesses. Erkennbar ist die Aufspaltung der symmetrischen Streckschwingungen.	104
<b>Abb. 6.15.</b> Lorentz Profilanalyse der symmetrischen Gerüstschwingungen $\nu_1$ , $\nu_2$ und $\nu_3$ von $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$ Sodalith bei angegebenen Temperaturen (schwarz gemessene Spektren, rot Lorentz Kurven, blau resultierende Spektren).	105
<b>Abb. 6.16.</b> Temperaturabhängiger Verlauf der integralen Intensität der $\nu_3$ Gerüstschwingung von $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{Cl}_2)$ Sodalith.	105
<b>Abb. 6.17.</b> Temperaturabhängige Darstellung der normierten integralen Intensitäten der Deformationsschwingungen $\delta$ sowie der symmetrischen $\nu_s$ und asymmetrischen $\nu_{as}$ Streckschwingungen der eingelagerten Wassermoleküle.	106
<b>Abb. 6.18.</b> Temperaturabhängige Infrarotspektren von $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ Sodalith der Templatbanden während des Aufheiz- (links) und Abkühlprozesses (rechts).	107

Anhang B	152
<b>Abb. 6.19.</b> Temperaturabhängige Infrarotspektren von $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ Sodalith während des Aufheiz- (links) und Abkühlprozesses (rechts). Durch die Dehydratisierung der Struktur resultiert ein wasserfreier $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6$ Sodalith [81] (Wegen des extremen Rauschens wurden die Spektren zum Teil nur zwischen $560\text{ cm}^{-1}$ und $1300\text{ cm}^{-1}$ dargestellt.).	<b>107</b>
<b>Abb. 6.20.</b> Lorentz Profilanalyse der symmetrischen Gerüstschwingungen $\nu_1$ , $\nu_2$ und $\nu_3$ von $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ Sodalith bei angegebenen Temperaturen (schwarz gemessene Spektren, rot Lorentz Kurven, blau resultierende Spektren).	<b>108</b>
<b>Abb. 6.21.</b> Temperaturabhängiger Verlauf der symmetrischen Gerüstschwingungen $\nu_1$ , $\nu_2$ und $\nu_3$ von $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ Sodalith in Natriumchlorid Matrix.	<b>109</b>
<b>Abb. 6.22.</b> Temperaturabhängiger Verlauf der integralen Intensität der $\nu_3$ Gerüstschwingung von $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ Sodalith.	<b>109</b>
<b>Abb. 6.23.</b> Temperaturabhängige Infrarotspektren von $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ Sodalith während der Temperaturzunahme (links) und -abnahme (rechts).	<b>111</b>
<b>Abb. 6.24.</b> Lorentz Profilanalyse der symmetrischen Gerüstschwingungen $\nu_1$ , $\nu_2$ und $\nu_3$ von $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ Sodalith bei angegebenen Temperaturen (schwarz gemessene Spektren, rot Lorentz Kurven, blau resultierende Spektren).	<b>112</b>
<b>Abb. 6.25.</b> Temperaturabhängiger Verlauf der symmetrischen Gerüstschwingungen $\nu_1$ , $\nu_2$ und $\nu_3$ von $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ Sodalith in Kaliumbromid Matrix.	<b>113</b>
<b>Abb. 6.26.</b> Temperaturabhängiger Verlauf der integralen Intensität der $\nu_3$ Gerüstschwingung von $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ Sodalith.	<b>113</b>
<b>Abb. 6.27.</b> Temperaturabhängiger Verlauf der beobachtbaren Interferenzlinien von $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$ Sodalith zwischen 293 K und 973 K im Beugungsbereich von $7^\circ$ bis $17,5^\circ 2\theta$ .	<b>115</b>



Anhang B	153
<b>Abb. 6.28.</b> Temperaturabhängiger Verlauf des kubischen Gitterparameters $a$ und relative Änderungen von $a$ von $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$ Sodalith.	116
<b>Abb. 6.29.</b> Infrarotspektrum von $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$ Sodalith bei 313 K.	117
<b>Abb. 6.30.</b> Temperaturabhängige Darstellung der integralen Intensitäten der asymmetrischen Streckschwingung der Azid Anionen $\text{N}_3^-$ , der Deformationsschwingungen und symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen der Wassermoleküle $\text{H}_2\text{O}$ sowie der Cyanid Anionen $\text{CN}^-$ .	118
<b>Abb. 6.31.</b> Temperaturabhängige Infrarotspektren im Bereich der asymmetrischen Streckschwingungen der eingelagerten Azid $\text{N}_3^-$ Anionen mit den im Text beschriebenen Schwingungsbanden $\nu_1$ , $\nu_2$ und $\nu_3$ (Aufheizen: links, Abkühlen: rechts).	118
<b>Abb. 6.32.</b> Temperaturabhängige Darstellung der integralen Intensitäten der asymmetrischen Streckschwingung $\alpha_1$ , $\alpha_2$ und $\alpha_3$ der Azid Anionen.	119
<b>Abb. 6.33.</b> Temperaturabhängige Infrarotspektren der Gerüstschwingungen von $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$ Sodalith während des Abkühl- (links) und Aufheizprozesses (rechts). (Wegen des extremen Rauschens wurden die Spektren von 873 K bis 673 K nur zwischen $500\text{ cm}^{-1}$ und $1300\text{ cm}^{-1}$ dargestellt.).	120
<b>Abb. 6.34.</b> Darstellung des Lorentz Profilfits der symmetrischen $\nu_1$ , $\nu_2$ und $\nu_3$ Gerüstschwingungen von $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$ Sodalith bei den angegebenen Temperaturen.	121
<b>Abb. 6.35.</b> Temperaturabhängiger Verlauf der symmetrischen Gerüstschwingungen $\nu_1$ , $\nu_2$ und $\nu_3$ von $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$ Sodalith.	121
<b>Abb. 6.36.</b> Temperaturabhängiger Verlauf der (200), (211), (310), (222) und (321)-Interferenzlinien von $(\text{NH}_4)_{3,21}\text{Na}_{4,19}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$ Sodalith zwischen 293 K und 973 K im Beugungsbereich von $7^\circ$ bis $17,5^\circ 2\theta$ .	123

Anhang B	154
<b>Abb. 6.37.</b> Temperaturabhängiger Verlauf des kubischen Gitterparameters $a$ und relative Änderungen von $a$ von $(\text{NH}_4)_{3,21}\text{Na}_{4,19}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$ Sodalith.	124
<b>Abb. 6.38.</b> Infrarotspektrum von $(\text{NH}_4)_{3,21}\text{Na}_{4,19}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$ Sodalith bei 293 K.	125
<b>Abb. 6.39.</b> Temperaturabhängige Darstellung der integralen Intensitäten der asymmetrischen Streckschwingung der Azid Anionen, der Deformationsschwingungen und symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen der Wassermoleküle sowie der asymmetrischen Streckschwingungen des Cyanid Anions.	126
<b>Abb. 6.40.</b> Temperaturabhängige Infrarotspektren im Bereich der asymmetrischen Streckschwingungen $\nu_{\text{as}}$ der eingelagerten Azid $\text{N}_3^-$ Anionen mit den im Text beschriebenen Schwingungsbanden $\nu_1$ , $\nu_2$ und $\nu_3$ (links) und der Deformationsschwingung $\delta$ der $\text{NH}_4^+$ Kationen (rechts).	127
<b>Abb. 6.41.</b> Temperaturabhängige Darstellung der integralen Intensitäten der asymmetrischen Streckschwingung $\nu_1$ , $\nu_2$ und $\nu_3$ der Azid Anionen.	127
<b>Abb. 6.42.</b> Temperaturabhängige Infrarotspektren der Gerüstschwingungen von $(\text{NH}_4)_{3,21}\text{Na}_{4,19}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$ Sodalith während des Aufheiz- (links) und Abkühlprozesses (rechts).	128
<b>Abb. 6.43.</b> Darstellung des Lorentz Profilfits der symmetrischen $\nu_1$ , $\nu_2$ und $\nu_3$ Gerüstschwingungen von $(\text{NH}_4)_{3,21}\text{Na}_{4,19}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$ Sodalith bei den angegebenen Temperaturen.	129
<b>Abb. 6.44.</b> Temperaturabhängiger Verlauf der symmetrischen Gerüstschwingungen $\nu_1$ , $\nu_2$ und $\nu_3$ von $(\text{NH}_4)_{3,21}\text{Na}_{4,19}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$ Sodalith.	129
<b>Abb. 6.45.</b> Temperaturabhängiger Verlauf von $W$ . Der Faktor $F$ kennzeichnet eine materialabhängige Konstante, $T_{\text{H}}$ den Homogenisierungsbereich zwischen 663 K und 773 K.	133

**Anhang C Tabellenverzeichnis****Seite**

<b>Tab. 3.1.</b> Meßbedingung der Kerne $^{29}\text{Si}$ , $^{27}\text{Al}$ und $^{23}\text{Na}$ .	<b>15</b>
<b>Tab. 4.1.</b> Gitterparameter und Lagen der Gerüstschwingungen der auftretenden Phasen bei der Herstellung von Hydrosodalith aus basischem Hydroxosodalith [88 – 91].	<b>24</b>
<b>Tab. 4.2.</b> Gitterparameter und Ergebnisse der ICP-AES Untersuchungen der Lithium getauschten $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ Sodalithe.	<b>27</b>
<b>Tab. 4.3.</b> Lagen der Gerüstschwingungen sowie der integralen Intensität der $\nu_3$ Bande der Lithium getauschten $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ Sodalithe.	<b>27</b>
<b>Tab. 4.4.</b> Kristallographische und röntgenographische Daten von $\text{Li}_{1,6}\text{Na}_{4,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ Sodalith.	<b>28</b>
<b>Tab. 4.5.</b> Atomparameter von $\text{Li}_{1,6}\text{Na}_{4,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ Sodalith.	<b>29</b>
<b>Tab. 4.6.</b> Kristallographische und röntgenographische Daten von $\text{Li}_{2,3}\text{Na}_{3,7}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ Sodalith.	<b>30</b>
<b>Tab. 4.7.</b> Atomparameter von $\text{Li}_{2,3}\text{Na}_{3,7}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ Sodalith.	<b>30</b>
<b>Tab. 4.8.</b> Gitterparameter und Ergebnisse der ICP-AES Untersuchungen der Kalium getauschten $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ Sodalithe.	<b>31</b>
<b>Tab. 4.9.</b> Lagen der Gerüstschwingungen sowie der integralen Intensität der $\nu_3$ Bande der Kalium getauschten $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ Sodalithe.	<b>33</b>
<b>Tab. 4.10.</b> Kristallographische und röntgenographische Daten von $\text{K}_{3,5}\text{Na}_{2,5}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ Sodalith.	<b>34</b>
<b>Tab. 4.11.</b> Atomparameter von $\text{K}_{3,5}\text{Na}_{2,5}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ Sodalith.	<b>35</b>

Anhang C	156
<b>Tab. 4.12.</b> Kristallographische und röntgenographische Daten von $\text{K}_{3,9}\text{Na}_{2,1}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ Sodalith.	<b>36</b>
<b>Tab. 4.13.</b> Atomparameter von $\text{K}_{3,9}\text{Na}_{2,1}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ Sodalith.	<b>36</b>
<b>Tab. 4.14.</b> Gitterparameter und Ergebnisse der ICP-AES Untersuchungen der Rubidium getauschten $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ Sodalithe.	<b>38</b>
<b>Tab. 4.15.</b> Lagen der Gerüstschwingungen und integrale Intensität der $\nu_3$ Bande der Rubidium getauschten $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ Sodalithe.	<b>38</b>
<b>Tab. 4.16.</b> Kristallographische und röntgenographische Daten von $\text{Rb}_{1,1}\text{Na}_{4,9}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ Sodalith.	<b>39</b>
<b>Tab. 4.17.</b> Atomparameter von $\text{Rb}_{1,1}\text{Na}_{4,9}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_8$ Sodalith.	<b>40</b>
<b>Tab. 5.1.</b> Atomkoordinaten der verfeinerten Struktur von $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_2$ Sodalith.	<b>48</b>
<b>Tab. 5.2.</b> Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verfeinerung von $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_2$ Sodalith.	<b>49</b>
<b>Tab. 5.3.</b> Kristallographische und röntgenographische Daten von $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_2$ Sodalith.	<b>49</b>
<b>Tab. 5.4.</b> Atomkoordinaten der verfeinerten Struktur von $\text{Na}_{7,6}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,6}(\text{H}_2\text{O})_2$ Cancrinit.	<b>52</b>
<b>Tab. 5.5.</b> Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Einkristallverfeinerung von $\text{Na}_{7,6}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,6}(\text{H}_2\text{O})_2$ Cancrinit.	<b>53</b>
<b>Tab. 5.6.</b> Kristallographische und röntgenographische Daten von $\text{Na}_{7,6}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,6}(\text{H}_2\text{O})_2$ Cancrinit.	<b>54</b>

<b>Tab. 5.7.</b> Syntheseparameter im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{NaN}_3-\text{H}_2\text{O}$ .	<b>55</b>
<b>Tab. 5.8.</b> Ermittelte Gitterparameter der in Abb. 5.7. und 5.8. dargestellten Diffraktogramme von Cancrinit.	<b>57</b>
<b>Tab. 5.9.</b> Ermittelte Gitterparameter der in Abb. 5.10. und 5.11. dargestellten Diffraktogramme von Cancrinit beziehungsweise Sodalith.	<b>58</b>
<b>Tab. 5.10.</b> Ermittelte Gitterparameter der in Abb. 5.11. und 5.12. dargestellten Diffraktogramme von Zeolith sowie Sodalith.	<b>60</b>
<b>Tab. 5.11.</b> Ermittelte Gitterparameter der in Abb. 5.13. und 5.14. dargestellten Diffraktogramme von Cancrinit.	<b>61</b>
<b>Tab. 5.12.</b> Ergebnisse der Wasser- und Stickstoffbestimmung an polykristallinen Verbindungen im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{NaN}_3-\text{H}_2\text{O}$ . In eckigen Klammern sind die in Tabelle 5.7. wiedergegebenen Synthesen aufgeführt.	<b>76</b>
<b>Tab. 5.13.</b> Kristallographische und röntgenographische Daten von $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$ Sodalith.	<b>82</b>
<b>Tab. 5.14.</b> Atomparameter von $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$ Sodalith.	<b>82</b>
<b>Tab. 5.15.</b> Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] von $\text{Na}_{7,4}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$ Sodalith.	<b>83</b>
<b>Tab. 5.16.</b> Kristallographische und röntgenographische Daten von Ammonium getauschten $(\text{NH}_4)_{3,21}\text{Na}_{4,19}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$ Sodalith.	<b>87</b>
<b>Tab. 5.17.</b> Atomparameter von $(\text{NH}_4)_{3,21}\text{Na}_{4,19}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{2,4}$ Sodalith.	<b>87</b>

Anhang C	158
<b>Tab. 5.18.</b> Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] von (NH <sub>4</sub> ) <sub>3,21</sub> Na <sub>4,19</sub> [AlSiO <sub>4</sub> ] <sub>6</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>1,4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2,4</sub> Sodalith.	<b>88</b>
<b>Tab. 5.19.</b> Phasenbeziehungen der Synthesen im System Na <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> -NaN <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O bei 456 K. Fettgedruckt sind die Hauptphasenbestandteile der Synthesen.	<b>92</b>
<b>Tab. 6.1.</b> Gitterparameter und Frequenzlagen für Kalium getauschte Chlorid Sodalithe nach Henderson und Taylor [100].	<b>132</b>

**Anhang D F<sub>O</sub>-F<sub>C</sub>-Tabelle****Na<sub>8</sub>[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Sodalith**

			<b>f<sub>obs</sub></b>	<b>f<sub>calc</sub></b>					
0	1	5	287.04	189.3	-1	6	9	399.29	363.56
0	0	4	131.32	193.32	0	1	11	18.31	29.54
2	7	9	66.09	103.09	2	4	8	280.11	255.31
0	1	7	401.94	320.1	2	8	8	169.62	190.69
-2	8	8	135.24	189.36	4	7	7	1093.05	1004.34
-1	1	6	268.61	206.51	2	2	10	2096.83	1927.46
0	2	5	31.53	18.16	1	4	7	812.72	747.66
1	1	6	272.75	212.4	4	5	9	91.28	103.93
0	6	10	249.65	309.4					
-2	7	9	76.2	103.35					
1	4	11	441.04	565.1					
5	7	8	122.06	160.06					
0	0	8	2063.93	2464.38					
-1	2	11	61.27	82.64					
0	1	4	20.42	10.17					
1	2	3	754.28	870.34					
-5	6	7	370.21	323.04					
-1	2	3	765.08	877.99					
-3	5	10	155.51	183.11					
0	2	4	462.54	527.5					
5	6	7	366.7	322.08					
0	8	8	1815.1	1601.92					
0	1	3	3985.7	4526.49					
0	3	9	101.8	86.42					
1	2	11	66.54	84.69					
-1	4	11	483.96	562.76					
-2	4	8	282.51	251.63					
1	4	5	2080.69	2329.44					
0	1	9	298.17	266.11					
0	2	10	412.78	370.41					
0	6	6	50.25	39.37					
-1	4	5	2083.38	2319.38					
-5	7	8	140.24	161.49					
0	6	8	10.13	0.4					
4	4	6	264.6	236.39					
2	3	4	61.56	53.68					
-4	7	7	1105.95	1004.84					
-5	5	8	676.64	614.44					
-4	4	8	2126.15	1933.03					
2	4	10	107.71	123.24					
-5	5	6	791.68	721.4					
0	3	5	3085.09	3390.18					

**Na<sub>7,6</sub>[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>1,6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> Cancrinit**

			<b>f<sub>obs</sub></b>	<b>f<sub>calc</sub></b>					
-1	5	0	188.5	244.33	-1	3	5	482.75	536.71
-2	5	0	366.72	464.93	-11	14	-3	105.13	126.78
-4	5	0	524.2	658.21	-5	9	4	153.63	134.5
0	10	-5	338.71	459.33	0	6	-4	853.82	776.67
-12	14	-3	344.76	468.76	0	2	-5	293.79	265.7
-2	6	0	49.31	32.33	-1	11	1	366.49	331.87
-7	16	-2	45.32	92.17					
0	14	2	179.05	270.71					
0	14	-1	78.79	111.93					
-3	11	5	412.58	492.52					
-1	2	0	3083.3	3540.7					
-3	5	0	710.64	816.37					
-2	14	-3	164.38	222.21					
-3	6	-6	315.85	272.31					
-8	11	5	153.48	207.89					
-2	13	0	99.28	122.52					
-1	14	2	261.85	300.5					
-2	5	-1	1480.75	1319.34					
-2	4	0	67.09	53.02					
0	3	-6	832.34	747.38					
0	0	-6	3281.85	2885.5					
-8	12	-3	1449.78	1299.3					
-9	15	0	651.54	580.61					
0	14	0	58.93	86.22					
-4	11	0	940.94	842.45					
0	4	-6	770.52	694.41					
0	5	0	253.16	281.83					
-4	16	-1	1445.13	1307.37					
-7	9	2	66.16	79.04					
-3	7	6	202.9	256.5					
-1	7	0	84.22	97.42					
-2	5	1	1536.42	1367.66					
0	5	-5	213.04	188.65					
-10	12	0	520.04	465.53					
-11	12	4	199.5	230.03					
-1	11	-1	371.74	336.02					
-7	9	-2	66.96	78.65					
-12	15	-2	200.04	230					
0	4	1	7118.12	7861.12					
-10	13	0	258.99	234.31					
0	12	-1	536.84	484.97					
-6	7	-2	226.44	205.02					
-1	10	1	217.96	240.69					
0	6	6	151.19	202.9					



*Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Mineralogie der Universität Hannover in der Zeit von November 1997 bis März 2001 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. J.-Ch. Buhl angefertigt. Ich möchte mich an dieser Stelle bei Herrn Professor Buhl für die Ermöglichung dieser Arbeit und für die Bereitstellung von Probenmaterial bedanken.*

*P.D. Dr. C. H. Rüschler und P.D. Dr. Th. M. Gesing gilt mein Dank für die vielen Diskussionen und die Betreuung dieser Arbeit. Weiterhin möchte ich mich bei Dr. M. Fechtelkord und Dr. P. Maier für die Diskussion und die Durchführung NMR-spektroskopischer Untersuchungen sowie der ICP-AES und CHNS-O-Messungen bedanken. Herrn Dr. R. Wartchow und Frau Dr. U. Bentrup sei gedankt für die Messungen der Einkristalldatensatz und der simultanen Thermogravimetrie. Frau Dipl. Min. B. Posnatzki danke ich für die Bereitstellung des Solgels.*

*Großen Dank schulde ich meinen Eltern und meiner Schwester Britta für ihren Rückhalt sowie jeglicher Unterstützung während des Studiums*

*Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und durch das Institut für Mineralogie der Universität Hannover finanziert.*

## Lebenslauf

Name	Jens Homeyer
Geburtsdatum	23.09.1970
Geburtsort	Hannover

### Schulbildung

1977 - 1981	Besuch der Grundschule Garbsen - Horst
1981 - 1983	Besuch der Orientierungsstufe Garbsen
1983 - 1990	Besuch des Gymnasiums Garbsen
1990	Abiturprüfung

### Wehrdienst

1990 - 1991	Grundwehrdienst
-------------	-----------------

### Studium

1991 - 1993	Grundstudium der Mineralogie an der Universität Hannover
1993	Diplomvorprüfung Mineralogie
1993 - 1997	Hauptstudium der Mineralogie an der Universität Hannover Schwerpunkt Kristallographie Diplomarbeit: <i>Synthese und Strukturverfeinerung eines Tetrahydroxoborat-Sodalith-Einkristalls <math>\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6[\text{B}(\text{OH})_4]_2</math> und Kristallzüchtungsversuche der gleichen Struktur mit den Elementen Zink und Arsen</i>
1997	Diplom-Hauptprüfung Mineralogie

### berufliche Tätigkeiten

1997 - 1999	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mineralogie der Universität Hannover
1999 - 2001	wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Mineralogie der Universität Hannover